Über die Reaktion von α-Benzoyl-benzylcyanid mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ulrich Bollert
aus Berlin

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548620_0060

Über die Reaktion von α-Benzoyl-benzylcyanid mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ulrich Bollert
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter : Professor Dr. W. Broser

2. Gutachter : Professor Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung : 30. April 1969

Tag der Promotion : 23. JUNI 1969

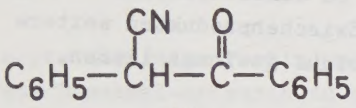
Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einleitung	5
2.	Problemstellung	6
3.	Die Umsetzungen der Hydrazine	6
3.1.	1.1-Dimethyl-hydrazin	7
3.1.1.	Erhitzen von (5a) im Vakuum	8
3.1.2.	Erhitzen von (5a) in Äthanol	10
3.1.3.	Erhitzen von (5a) in Benzol	10
3.1.4.	Erhitzen von (5a) in 1.1-Dimethyl-hydrazin	11
3.1.5.	Reaktion in Eisessig	11
3.2.	1.1-Diäthyl-hydrazin	12
3.3.	1-Äthyl-1-methyl-hydrazin	13
3.4.	1-Cyclohexyl-1-methyl-hydrazin	14
3.5.	1.1-Dibenzyl-hydrazin	15
3.6.	1-Benzyl-1-methyl-hydrazin	19
3.7.	1-Allyl-1-benzyl-hydrazin	19
3.8.	1.1-Diallyl-hydrazin	20
3.9.	1-Allyl-1-methyl-hydrazin	21
3.10.	1-Methyl-1-phenyl-hydrazin	22
4.	Messung der p_K-Werte der Hydrazine	23

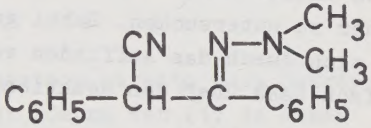
5.	Diskussion der Ergebnisse	24
5.1.	Die Abspaltbarkeit der Substituenten	24
5.2.	Die Abhängigkeit der Reaktion von der Basizität der Hydrazine	29
5.3.	Anwendung der TAFTschen Gleichung auf Hydrazine	31
6.	Beschreibung der Versuche	34
7.	Zusammenfassung	61
8.	Literaturverzeichnis	63
9.	Substanzenverzeichnis (herausklappbar)	66

1. Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über kleine Ringe wurde in der Diplomarbeit[1] der Versuch unternommen, α-Benzoylbenzylcyanid (Cyandesoxybenzoin) (1) mit 1.1-Dimethylhydrazin zum Hydrazon (2a) umzusetzen. Diese Verbindung



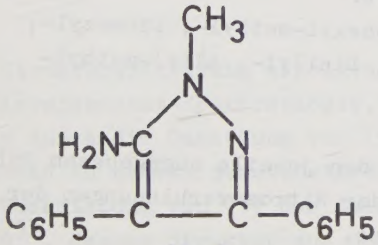
(1)



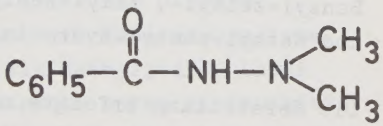
(2a)

sollte als Vorstufe zur Synthese eines cyanosubstituierten Azirins nach der Methode von PARCELL[2] fungieren, bei der mit Methyljodid quaternierte Dimethylhydrazone in Trimethylamin und das entsprechende Azirin gespalten werden.

Doch an Stelle des erwarteten Hydrazons (2a) bildete sich die heterocyclische Verbindung 5-Amino-1-methyl-3.4-diphenylpyrazol (3a).



(3a)



(4a)

Eine Methylgruppe des Hydrazins war also abgespalten und formal gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht worden. Sie konnte in Form von Benzoesäure-methylester wiedergefunden

werden. Weitere Reaktionsprodukte waren: Benzylcyanid, Benzoesäure und 1.1-Dimethyl-2-benzoyl-hydrazin (4a).

2. Problemstellung

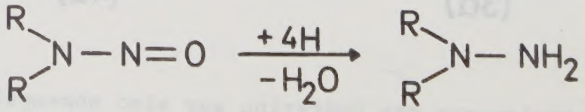
Nach diesem Befund war es interessant, den Reaktionstyp näher zu untersuchen. Dabei galt es einmal festzustellen, ob sich durch das Auffinden von Zwischenprodukten weitere Aufschlüsse über den Reaktionsverlauf gewinnen ließen.

Zum anderen sollte geprüft werden, ob auch andere unsymmetrisch disubstituierte Hydrazine dieser Alkylgruppenabspaltung unterliegen. Sollte das der Fall sein, dann wäre schließlich zu untersuchen, welche Unterschiede sich in der Abspaltbarkeit der Reste bei Hydrazinen ergeben, die zwei verschiedene Substituenten tragen.

3. Die Umsetzungen der Hydrazine

Unter den in der Literatur bereits beschriebenen 1.1-disubstituierten Hydrazinen wurden neben Dimethyl-hydrazin folgende neun Verbindungen ausgewählt:
Diäthyl-, Äthyl-methyl-, Cyclohexyl-methyl-, Dibenzyl-, Benzyl-methyl-, Allyl-benzyl-, Diallyl-, Allyl-methyl- und Methyl-phenyl-hydrazin.

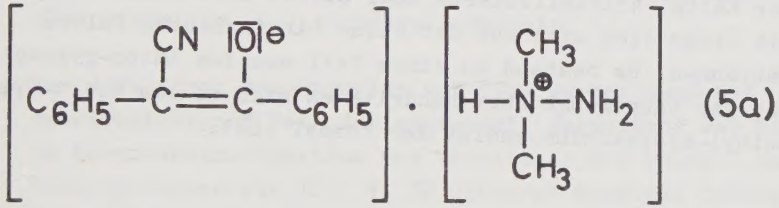
Die Herstellung erfolgte nach den jeweils angegebenen Methoden, zumeist durch Reduktion der Nitrosoverbindungen der entsprechenden sekundären Amine.



3.1. 1.1-Dimethyl-hydrazin

In der Diplomarbeit[1] war die Reaktion von (1)*) mit 1.1-Dimethyl-hydrazin unter recht scharfen Bedingungen bei 150-160° vorgenommen worden. Um mögliche Zwischenprodukte der Umsetzung nachzuweisen und zu isolieren, war es erforderlich, den Reaktionsablauf bei tieferer Temperatur zu untersuchen.

Die erste derartige Verbindung entstand bereits beim Zutropfen von Dimethyl-hydrazin zu einer Lösung von (1) in Äther Benzol oder Essigester. Dabei bildete sich sofort ein gelber, kristalliner Niederschlag, bei dem es sich um eine Additionsverbindung von der Struktur eines Dimethyl-hydrazonium-enolates (5a) handelte.



(5a)

Die Strukturaufklärung erfolgte mit Hilfe der Ultrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie, durch die Elementaranalyse sowie durch die Umsetzung von (5a) mit Methyljodid. Dabei entstand in nahezu quantitativer Ausbeute unter gleichzeitiger Rückbildung von (1) das Salz 1.1.1-Trimethyl-hydrazoniumjodid[3], dessen Struktur aus dem Vergleich des Ultrarot-Spektrums mit dem einer authentischen Probe folgte.

---

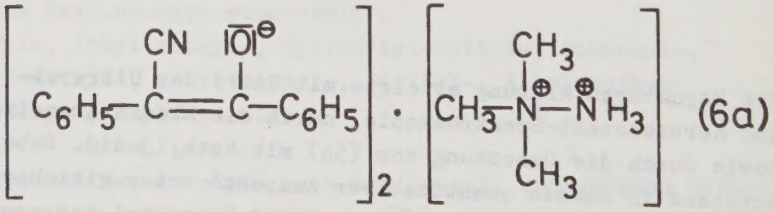
*) siehe Substanzenverzeichnis auf der letzten Seite.

Um das Enolat (5a) weiterreagieren zu lassen, wurden folgende vier Wege beschritten:

1) Erhitzen im Vakuum
2) Erhitzen in alkoholischer Lösung
3) Azeotrope Destillation mit Benzol
4) Erhitzen in Dimethyl-hydrazin

3.1.1. Erhitzen von (5a) im Vakuum

Bei dem Versuch, die Verbindung (5a) bei erhöhter Temperatur im Vakuum zu trocknen, zeigte sich, daß bereits Erwärmen auf 90 - 100° bei einem Druck von 1 Torr zu ihrer vollständigen Zersetzung führte. Obwohl der Schmelzpunkt erst bei 138° lag, zerflossen die Kristalle, und aus der Schmelze stiegen Gasblasen auf. Das Reaktionsprodukt erstarrte in der Kälte, kristallisierte aber nicht. Erst durch Verreiben mit Äther ließ sich aus der Masse ein farbloses Pulver abtrennen. Es bestand zu einem Teil aus dem Amino-pyrazol (3a), bei der Hauptmenge aber handelte es sich um ein 1.1.1-Trimethyl-hydrazonium-enolat der Formel (6a).

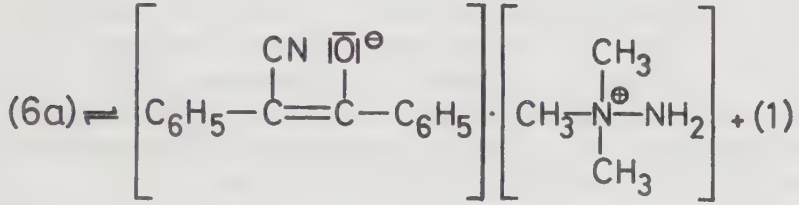


(6a)

Die ätherische Mutterlauge enthielt weiteres Amino-pyrazol (3a), ferner zurückgebildetes Benzoyl-benzylcyanid(1), Benzylcyanid und 1.1-Dimethyl-2-benzoyl-hydrazin (4a).

Das Salz (6a) war nicht sehr beständig. Es verlor bereits

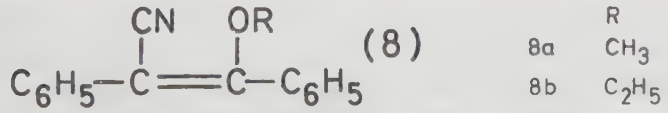
beim Umkristallisieren leicht einen der beiden Benzoylbenzylcyanid-Bausteine und ging in das beständigere Enolat (7a) über.



(7a)

Aus Äthanol/Ligroin ließ sich (6a) zum Teil wiedergewinnen, aus Aceton/Äther kristallisierte lediglich (7a) aus. In Gegenwart von überschüssigem (1) war es dagegen möglich, (7a) wieder in (6a) zurückzuverwandeln.

Zur Aufklärung der Struktur von (7a) wurden zunächst spektroskopische Methoden angewandt. Wegweisend war hierbei im Kernresonanz-Spektrum das Verhältnis von Phenyl- zu Methylprotonen wie 10 : 9. Im Ultrarot-Spektrum fehlte eine Carbonylbande. Aufschlußreich war außerdem das Verhalten gegenüber Methyljodid. Wie beim Enolat (5a) bildete sich auch aus (7a) 1.1.1-Trimethyl-hydrazonium-jodid, daneben aber eine farblose kristalline Verbindung, deren Schmelzpunkt etwa 10° über dem von (1) lag. Es handelte sich um das O-Methylderivat von (1), trans-α-Cyano-α'-methoxy-stilben[4] (8a).



	R
8a	CH_3
8b	C_2H_5

Diese Verbindung wurde nach der in der Literatur angebenen Vorschrift aus (1) und Diazomethan direkt hergestellt.

Schmelzpunkt und Ultrarot-Spektrum stimmten mit der aus (7a) gewonnenen Probe überein.

Um ganz sicherzustellen, daß die dritte Methylgruppe im 1.1.1-Trimethyl-hydrazonium-jodid nicht aus dem Methyljodid stammte, wurde (7a) zur Kontrolle mit Äthyljodid umgesetzt. Auch hier bildete sich Trimethyl-hydrazonium-jodid, aus dem Enolatrest dagegen die Äthylverbindung von (1), α-Cyano-α'-äthoxy-stilben (8b). Trimethyl-hydrazonium-jodid konnte sogar aus (7a) und Kaliumjodid dargestellt werden.

Um die Struktur von (7a) noch weiter zu sichern, wurde versucht, diese Substanz direkt herzustellen; das gelang in guter Ausbeute aus (1), Trimethyl-hydrazonium-jodid und Silberoxid.

3.1.2. Erhitzen von (5a) in Äthanol

Anschließend wurden Versuche unternommen, (5a) in einem Lösungsmittel weiter umzusetzen. Beim Erhitzen in Äthanol bildeten sich jedoch, abgesehen von geringen Mengen (7a), nur ölige Produkte, die nicht näher untersucht wurden. Das Reaktionsgemisch roch stark nach Benzylcyanid, das durch Zersetzung von (1) entstanden sein mußte. Ein Dünnschichtchromatogramm zeigte, daß in der Mischung unter anderem auch (3a) und (4a) enthalten waren.

3.1.3. Erhitzen von (5a) in Benzol

Anders verlief die Reaktion in Benzol. Wegen des salzartigen Charakters von (5a) war die Löslichkeit in diesem Lösungsmittel gering. Das Fortschreiten der Reaktion zeigte sich durch die Abnahme des Bodenkörpers an, so daß am Ende der Umsetzung eine klare Lösung entstand. Mit Hilfe eines Wasser-

abscheiders war es möglich, bei der Reaktion gebildetes Wasser nachzuweisen und abzutrennen. Als Hauptprodukte wurden, wie beim Erhitzen im Vakuum, die quartären Hydrazoniumsalze (6a) und (7a) sowie das Pyrazol (3a) erhalten.

3.1.4. Erhitzen von (5a) in 1.1-Dimethyl-hydrazin

Um auch das Verhalten gegenüber überschüssigem Dimethylhydrazin zu untersuchen, wurde eine Probe von (5a) in diesem Medium unter Rückfluß erhitzt. Dabei kam es zu einer vollständigen Spaltung der Substanz in Benzylcyanid und (4a).

3.1.5. Reaktion in Eisessig

Die bisherigen Umsetzungen waren durch das Auftreten der Additionsverbindung (5a) als Zwischenstufe gekennzeichnet. Gab man aber (1) mit Dimethyl-hydrazin in Eisessig zusammen, so erfolgte die Salzbildung des Hydrazins mit der Essigsäure und nicht mit (1).

Eine solche Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt und dann darauf untersucht, ob es auch hier zu einer Methylgruppenabspaltung gekommen war. Das war der Fall, und die Ausbeute an (3a) übertraf sogar erheblich die Werte der anderen Umsetzungen.

Neben (3a) konnte eine weitere Verbindung, ein Monoacetylderivat des Pyrazols (3a) isoliert werden. Auf Grund des Massenspektrums konnte diese Substanz als 5-Acetylamino-1-methyl-3.4-diphenyl-pyrazol identifiziert werden. Das bei M/e = 233 auftretende Schlüsselbruchstück müßte aus der Abspaltung der Acetylaminogruppe entstanden sein.

3.2. 1.1-Diäthyl-hydrazin

Durch die Variation der Hydrazinkomponente in der Reaktion mit (1) ließen sich weitere Einblicke in den Ablauf der Umsetzung erhoffen. Zunächst wurde 1.1-Diäthyl-hydrazin ausgewählt und auf seine Reaktionsfähigkeit untersucht.

Im Gegensatz zur Dimethylverbindung ließ sich aus Diäthyl-hydrazin und (1) kein kristallines Additionsprodukt erhalten. Dadurch entfiel die Möglichkeit, die weitere Umsetzung durch Erhitzen im Vakuum vorzunehmen. Um aber für alle Hydrazine die gleichen Reaktionsbedingungen einzuhalten, erfolgte die Reaktion durch azeotrope Destillation mit Benzol. Diese Methode wurde dann auch für alle weiteren Hydrazine angewandt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lieferte drei kristalline Substanzen, deren Identifizierung keine Schwierigkeiten bereitete, da die Ultrarot-Spektren den der entsprechenden Methylverbindungen sehr ähnlich waren.

In Analogie zum quartären Hydrazoniumsalz (6a) gelang die Isolierung des Enolates (6b), das sich wie die Methylverbindung mit Methyljodid spalten ließ. Dabei bildete sich 1.1.1-Triäthyl-hydrazonium-jodid[5]. Im Unterschied zu (6a) fiel bei Zugabe von Äther zu einer Lösung von (6b) in Aceton die Verbindung unverändert wieder aus.

Neben (6b) hatten sich bei der Umsetzung von Diäthyl-hydrazin mit (1) das 1-Äthyl-pyrazol (3b) und 1.1-Diäthyl-2-benzoyl-hydrazin (4b)[6] gebildet. Für (4b) war in der Literatur ein um über 10° niedrigerer Schmelzpunkt angegeben, an der Struktur der hier gewonnenen Substanz konnte aber, auch auf Grund des IR-Spektrums, kein Zweifel bestehen. (4b) ließ sich authentisch aus Diäthyl-hydrazin und Benzoylchlorid herstellen.

Auch die Struktur des Pyrazolabkömmlings (3b) konnte durch direkte Synthese bewiesen werden. Dabei traten allerdings Schwierigkeiten auf, da sich durch Umsetzung von (1) mit Äthyl-hydrazin in Benzol lediglich 1-Äthyl-2-benzoyl-hydrazin (4c)[7] bildete. (3b) konnte aber durch Erhitzen der Reaktionspartner in Eisessig gewonnen werden.

Dadurch war bewiesen, daß sich auch Diäthyl-hydrazin so wie die analoge Dimethylverbindung verhielt und der Abspaltung und Wanderung einer Alkylgruppe unterlag.

3.3. 1-Äthyl-1-methyl-hydrazin

Besonders interessant schien nun das Reaktionsverhalten von Äthyl-methyl-hydrazin zu sein. Es war zu untersuchen, welcher der beiden Alkylreste abgespalten bzw. am Pyrazolring auftreten würde.

Zunächst konnte beim Vereinigen des Hydrazins mit (1), wie beim Dimethyl-hydrazin, eine kristalline Additionsverbindung (5b) erhalten werden. Das Ultrarot-Spektrum besaß große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Dimethylverbindung (5a). Aus (5b) gelang es anschließend, ein Äthyl-dimethyl-hydrazonium-enolat (6c) herzustellen, dessen Struktur über das Kernresonanz-Spektrum identifiziert wurde.

Es schien, als ob nur der Methylrest einer Wanderung unterlegen hätte. Doch in einem Dünnschichtchromatogramm ließen sich nebeneinander die Pyrazole (3a) und (3b) nachweisen. Die Differenz der R_F-Werte ermöglichte eine präparative chromatographische Trennung. Die quantitative Auswertung ergab ein molares Verhältnis von 20 % Methyl- zu 80 % Äthylverbindung. Daneben ließ sich auch die 2-Benzoylverbindung des eingesetzten Hydrazins (4d) isolieren.

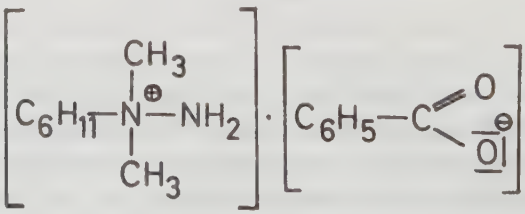
Die Überführung des Enolates (6c) in die Substanz (7b) war

möglich, doch sie verlief erheblich schwieriger als bei der entsprechenden Trimethylverbindung (6a).

3.4. 1-Cyclohexyl-1-methyl-hydrazin

Wie beim Dimethyl- und Äthyl-methyl-hydrazin so entstand auch zwischen Cyclohexyl-methyl-hydrazin und (1) eine salzartige Additionsverbindung, die anschließend weiter umgesetzt wurde. Im Anschluß daran gelang es aber nicht, ein Enolat der Formeln (6) oder (7) zu isolieren. So konzentrierte sich die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zunächst auf die Beantwortung der Frage, welches der beiden theoretisch möglichen Pyrazole sich gebildet habe. Relativ leicht abtrennen ließ sich die Methylverbindung (3a), doch auch das Cyclohexylderivat (3c) war enthalten, wenn auch in erheblich geringerer Menge. Sein molarer Anteil an der Pyrazolgesamtmenge betrug nur etwa 20 %. Immerhin aber hatte sich damit gezeigt, daß, wie beim Äthyl-methyl-hydrazin, beide Substituenten zur Abspaltung fähig waren, und zwar der Cyclohexylrest stärker als der Methylrest.

Trotzdem gelang es bisher nur, den Verbleib der Methylgruppe festzustellen. Sie wurde in dem quartären 1-Cyclohexyl-1.1-dimethyl-hydrazonium-benzoat (9) wiedergefunden.



(9)

Die Struktur des Salzes (9) konnte u.a. dadurch sichergestellt werden, daß sich die Verbindung aus Cyclohexyl-methyl-hydrazin, Methyljodid und Silberbenzoat direkt herstellen ließ.

Wie bei den anderen Hydrazinen war auch bei der Reaktion von Cyclohexyl-methyl-hydrazin mit (1) das entsprechende Benzoylderivat (4e) entstanden, doch außerdem gelang es, das um die Methylgruppe ärmere, in der Literatur bereits beschriebene 1-Cyclohexyl-2-benzoyl-hydrazin (4f)[8] nachzuweisen. Es kristallisierte als Additionsverbindung mit (1). Die Struktur dieses Produktes wurde durch Elementaranalyse, Ultrarot-, Kernresonanz- und Massenspektrum bewiesen. Bei der Umsetzung mit ätherischer Salzsäure bildeten sich aus ihm das (bisher noch nicht bekannte) Hydrochlorid von (4f) und Benzoyl-benzylcyanid (1).

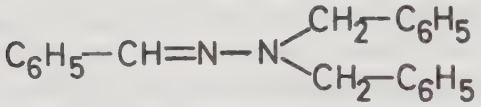
Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß das Reaktionsprodukt von (1) mit Cyclohexyl-methyl-hydrazin auch Spuren von Benzamid enthielt.

3.5. 1.1-Dibenzyl-hydrazin

Im Gegensatz zu den bisher behandelten Hydrazinen war die Dibenzylverbindung nicht in der Lage, Enolate der Typen (5), (6) oder (7) zu bilden. Doch auch hier erfolgte der Austausch eines Substituenten gegen ein Wasserstoffatom, es entstand der Pyrazolabkömmling (3d). Daneben waren im Reaktionsprodukt das 1903 von EBERHARDT und BEHREND[9] hergestellte 1.1-Dibenzyl-2-benzoyl-hydrazin (4g) sowie in geringer Menge eine weitere Substanz (12) enthalten. (12) schien die Struktur α-Benzoyl-benzylcyanid-dibenzylhydrazon (2b) zu besitzen. Damit im Einklang standen das Massenspektrum und die Elementaranalyse. Doch im Ultrarot-Spektrum fehlte eine Nitrilbande. Da für ein NMR-Spektrum noch nicht genügend Substanz zur Verfügung stand, konnte die Struktur von (12) bisher nicht zufriedenstellend geklärt werden.

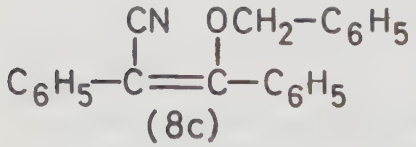
Auf der Suche nach dem abgespaltenen Benzylrest wurde zunächst Benzal-dibenzyl-hydrazin (10a)[10] gefunden, das sich an der Luft sehr leicht aus Tribenzyl-hydrazin bildet[11].

Doch es ist bekannt, daß sich auch Dibenzyl-hydrazin selbst, sogar in Abwesenheit anderer Reaktionspartner, in die Verbindung (10a) umwandelt[10].

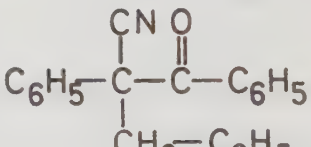


(10a)

Wesentlich klarer lagen die Verhältnisse bei zwei weiteren Reaktionsprodukten, denn hier handelte es sich um Benzylderivate von (1). Es waren das O-Benzylprodukt α-Cyano-α'-benzoxy-stilben (8c) und die C-benzylierte Verbindung (11a), α-Benzoyl-α-benzyl-benzylcyanid.



(8c)



(11a)

Um diese Substanzen als Beweis für ihre Struktur direkt herzustellen, wurde das Natriumsalz von (1) mit Benzylbromid zur Reaktion gebracht. Von den beiden anschließend isolierten Verbindungen erwies sich die eine als identisch mit (11a).

Die andere Komponente besaß zwar, wie (8c), im Ultrarot-Spektrum eine Nitrilbande und keine Ketobande mehr, doch sonst wiesen die Spektren Unterschiede zueinander auf (siehe Abbildung 3 und 4, Seite 17). Der Schmelzpunkt beider Stoffe war identisch, der Mischschmelzpunkt aber wurde stark erniedrigt. Die Elementaranalyse zeigte, daß es sich um Isomere handelte. Sie mußten zueinander stehen wie cis- zu trans-Stilben.

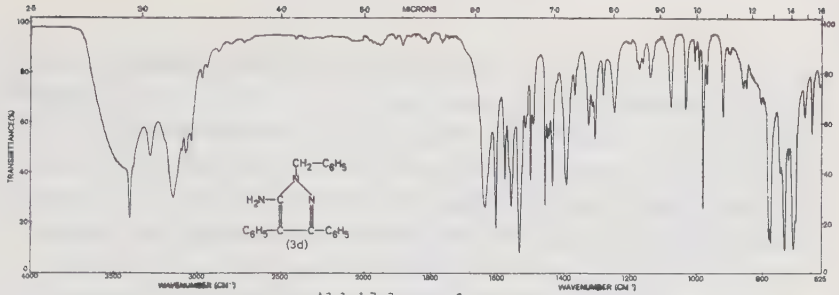


Abbildung 1

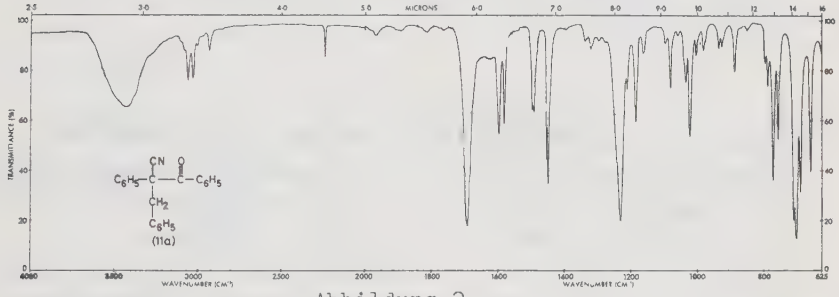


Abbildung 2

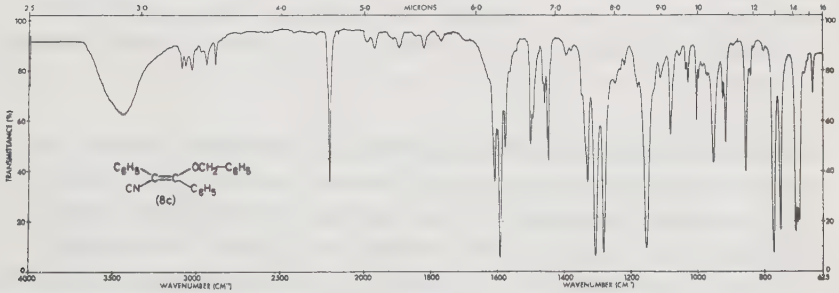


Abbildung 3

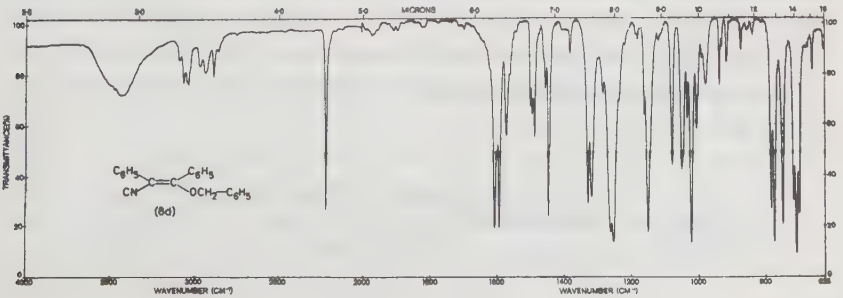
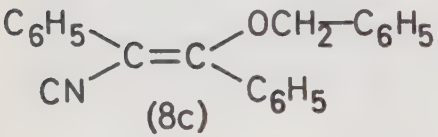
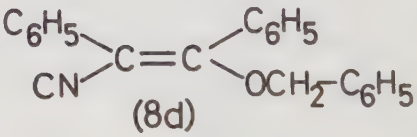


Abbildung 4

In der Literatur ist ein entsprechendes Isomerenpaar für die Methoxyverbindung (8a) (siehe Seite 9) bereits beschrieben[14]. Dort wurde dem Isomeren mit der höheren Extinktion im Ultraviolett-Spektrum die trans-Struktur zugeordnet[15]. Im Falle der Benzoxyderivate besitzt die Verbindung (8c) die höhere Extinktion. Bei ihr müßte es sich deshalb um trans-α-Cyano-α'-benzoxy-stilben handeln, bei der aus (1) mit Benzylbromid hergestellten Substanz dagegen um das entsprechende cis-Isomere (8d).



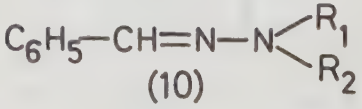
(8c)



(8d)

Das trans-Isomere ist bei den Methylderivaten die Substanz, die sich aus (1) mit Diazomethan bildet, während sich die cis-Verbindung durch Methylierung mit Dimethylsulfat herstellen läßt.

Um auch (8c) durch direkte Synthese zu gewinnen, wurde in einem weiteren Versuch (1) mit Phenyl-diazomethan[12] umgesetzt, das durch Oxydation von Benzal-hydrazin (10b) mit Quecksilberoxid hergestellt worden war. Hier ließen sich, abgesehen von Benzaldazin (Dibenzal-hydrazin), zwei farblose kristalline Substanzen isolieren, von denen die eine tatsächlich mit (8c) identisch war. Bei der anderen Verbindung handelte es sich um Benzal-benzoyl-hydrazin (10c)[13], das sich aus nicht oxydiertem Benzal-hydrazin (10b) und (1) gebildet haben mußte.



(10)

	R_1	R_2
10b	H	H
10c	H	CO-C_6H_5

3.6. 1-Benzyl-1-methyl-hydrazin

Wie beim Dibenzyl-hydrazin so ließen sich auch bei der Reaktion von (1) mit Benzyl-methyl-hydrazin keine kristallinen Enolate erhalten. Von den beiden theoretisch möglichen Pyrazolen hatte sich in diesem Falle nur das eine, die Methylverbindung (3a) gebildet. Die Abspaltbarkeit des Benzylrestes war also erheblich größer als die der Methylgruppe. Der Benzylrest fand sich in den beiden bereits bei der Umsetzung des Dibenzyl-hydrazins gefundenen Benzylderivaten (8c) und (11a) wieder.

Erwartungsgemäß hatte sich bei der Reaktion auch 1-Benzyl-1-methyl-2-benzoyl-hydrazin (4h) gebildet. Diese Verbindung sowie die Benzoylabkömmlinge der übrigen Hydrazine, die in der Literatur bisher nicht beschrieben waren, wurden zum Beweis ihrer Struktur auch direkt aus dem Hydrazin und Benzoylchlorid synthetisiert.

3.7. 1-Allyl-1-benzyl-hydrazin

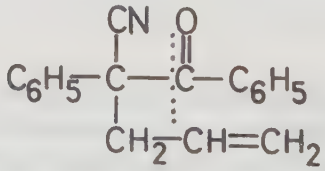
Nach der Umsetzung von Allyl-benzyl-hydrazin mit (1) hatte sich, wenn auch in ganz geringer Menge, ein Enolat (13) gebildet. Doch es stellte sich heraus, daß es sich nicht um ein Salz des Hydrazins handelte, sondern um das Additionsprodukt von (1) mit Allyl-benzyl-amin. Mit alkoholischer Salzsäure wurde die Substanz in (1) und das Hydrochlorid des Amins[16] gespalten.

Wie beim Benzyl-methyl-hydrazin besaß die Benzylgruppe auch im Allyl-benzyl-hydrazin die größere Abspaltbarkeit. Dadurch entstand als Pyrazol die Allylverbindung (3e). Aber daneben ließen sich einige Milligramme des 1-Benzyl-pyrazols (3d) isolieren. Ihr Anteil betrug jedoch nur 3 %. Weitere Reaktionsprodukte waren die beiden Benzylderivate (8c) und (11a) sowie die Benzoylverbindung (4i).

3.8. 1.1-Diallyl-hydrazin

Bei der Reaktion von (1) mit Diallyl-hydrazin bildete sich das bereits auch beim Allyl-benzyl-hydrazin isolierte Pyrazol (3e), daneben die Benzoylverbindung (4k). Massenspektrometrisch wurde das Hydrazon (2c) nachgewiesen.

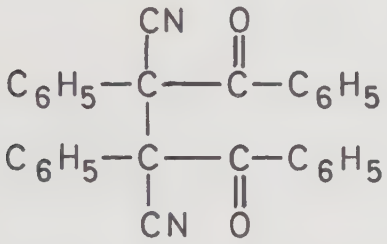
Große Schwierigkeiten bereitete es, die abgespaltene Allylgruppe wiederzufinden, bis eine Chromatographiefraktion mit dem massenspektrographisch ermittelten Molekulargewicht 261 isoliert werden konnte. Diese Masse besitzen die Allylderivate von (1). Doch im Gegensatz zu den entsprechenden Benzylverbindungen gelang es hier nicht, die Substanz zur Kristallisation zu bringen. Dasselbe Produkt ließ sich chromatographisch auch aus dem Reaktionsprodukt zwischen (1) und Vinyl-diazomethan[49] abtrennen. Das Ultrarot-Spektrum wies eine Ketobande auf, daher schien es sich um das Allylderivat (11b) zu handeln.



(11b)

Anschließende Versuche, wenigstens einen kristallinen Abkömmling dieser Verbindung herzustellen, mißlangen, weil die Substanz noch leichter als (1) im Sinne der gepunkteten Linie im Formelbild gespalten wird. Bei der Reaktion mit Phenylhydrazin ließ sich beispielsweise an Stelle des Phenylhydrazons nur 1-Benzoyl-2-phenyl-hydrazin (41)[17] isolieren, und sowohl die saure als auch die alkalische Verseifung lieferten Benzoesäure und α-Allyl-phenylessigsäure[18]. Die Säuren wurden in die Amide überführt und als solche voneinander getrennt sowie identifiziert. Dadurch konnte die

Struktur von (11b) trotzdem als gesichert gelten.
Im Reaktionsprodukt von (1) mit Vinyl-diazomethan war neben (11b) und weiteren, aber nicht näher untersuchten Substanzen auch α . α'-Dibenzoyl- α . α'-diphenyl-bernsteinsäure-dinitril (14) enthalten, das sich durch Oxydation leicht aus (1) bildet[19].



(14)

3.9. 1-Allyl-1-methyl-hydrazin

Da sich sowohl der Methyl- als auch der Allylrest schwerer als die Benzylgruppe abspalten ließen, mußte die Abspaltbarkeit dieser beiden Substituenten näher untersucht werden. Ein kleiner Unterschied zwischen beiden hatte sich zwar bereits darin gezeigt, daß bei der Umsetzung von Allyl-benzyl-hydrazin neben dem Allyl-pyrazol (3e) auch geringe Mengen von (3d) entstanden waren, während sich (3d) im Reaktionsprodukt von Benzyl-methyl-hydrazin nicht nachweisen ließ.

Genauen Aufschluß aber konnte nur die Umsetzung von Allyl-methyl-hydrazin mit (1) liefern. Es zeigte sich, daß die Abspaltbarkeit des Allylrestes wesentlich größer war, denn es bildete sich lediglich das Methyl-pyrazol (3a). Daneben ließ sich die Benzoylverbindung (4m) isolieren. Wie beim Diallyl-hydrazin bereitete es Schwierigkeiten, den Verbleib der eliminierten Allylgruppe zu klären, doch schließlich gelang es, das Allylderivat (11b) auch hier nachzuweisen.

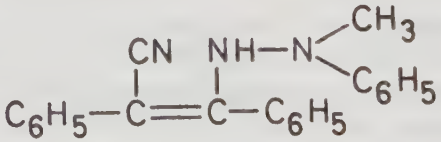
Nicht unerwähnt soll die Tatsache bleiben, daß sowohl beim Diallyl- als auch beim Allyl-methyl-hydrazin nach der Reaktion mit (1) in geringer Ausbeute eine Substanz gewonnen werden konnte, bei der es sich um 1.2-Dibenzoyl-hydrazin[20] (4m) handelte. Ihre Entstehung konnte bisher nicht erklärt werden.

3.10. 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin

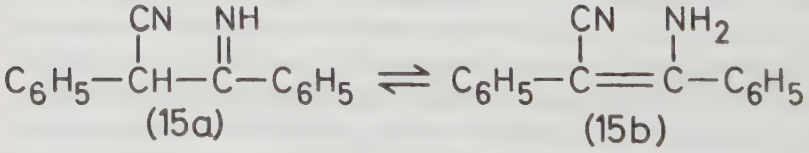
Ganz anders als die anderen Hydrazine, die mit (1) zur Reaktion gebracht wurden, verhielt sich Methyl-phenyl-hydrazin. Hier erfolgte keine Abspaltung eines Substituenten, und als Reaktionsprodukt konnte nur das Hydrazon (2d) isoliert werden.

Diese Verbindung lag aber nicht als Hydrazon, sondern in der tautomeren Enhydrazin-Struktur vor, wie aus dem IR-Spektrum hervorging. Das Spektrum wies eine Bande bei 3220 cm^{-1} auf, die sich in diesem Falle nur einer N-H-Valenzschwingung zuordnen ließ.

(2d)



Die gleiche Tautomerie wurde auch für das Ketimin (15a) von (1) beobachtet[21], das in alkoholischer Lösung praktisch nur in der Enaminform (15b) auftrat.



4. Messung der p_K-Werte der Hydrazine

Auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsweisen der Hydrazine schien es interessant, die Abhängigkeit der Reaktion mit (1) von der Basizität dieser Verbindungen zu untersuchen. Doch nur über die p_K-Werte von Dimethyl-[22], Äthyl-methyl-[23] und Diäthyl-hydrazin[22] konnten in der Literatur Angaben gefunden werden. Diese Werte wurden überprüft, anschließend erfolgte die Messung der übrigen Basizitäten. Die Bestimmung wurde durch potentiometrische Titration in 0.01 - 0.02 molarer Lösung mit n/10 Salzsäure bei 25°C mit Hilfe einer auf p_H = 7.00 geeichten Einstab-Glaselektrodenmeßkette und eines KNICK-p_H-Meters ausgeführt. Wegen der geringen Löslichkeit des Dibenzyl-hydrazins wurde diese Verbindung in 60prozentigem Methanol titriert. Aus den aufgenommenen Titrationskurven ließen sich über die Halbneutralisationspunkte die p_K-Werte ermitteln. Diese sind mit den bereits bekannten in der Tabelle 1 zusammengestellt.

T A B E L L E 1

Hydrazin	p_{Ka} (gemessen)	p_{Ka} (Literatur)
Cyclohexylmethyl-	7.77	----
Diäthyl-	7.60	7.71[22] (30°)
Äthylmethyl-	7.32	7.30[23]
Dimethyl-	7.09	7.21[22] (30°)
Allylmethyl	6.68	----
Benzylmethyl-	6.44	----
Diallyl-	6.32	----
Allylbenzyl-	5.98	----
Dibenzyl-	5.67(60% CH_3OH)	----
Methylphenyl-	4.70	----

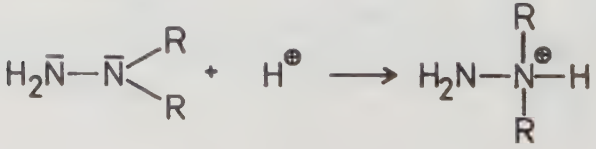
5. Diskussion der Ergebnisse

5.1. Die Abspaltbarkeit der Substituenten

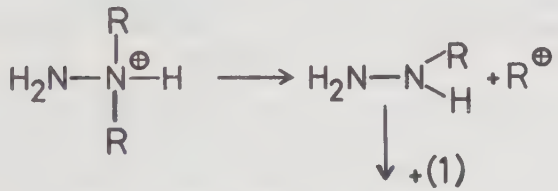
Wie aus den Untersuchungsergebnissen hervorgeht, ergibt sich für die einzelnen Substituenten eine unterschiedliche Abspaltbarkeit. Die fünf Reste, bei denen die Wanderung beobachtet wurde, lassen sich nach zunehmender Abspaltbarkeit in der Reihenfolge Äthyl, Methyl, Cyclohexyl, Allyl und Benzyl anordnen.

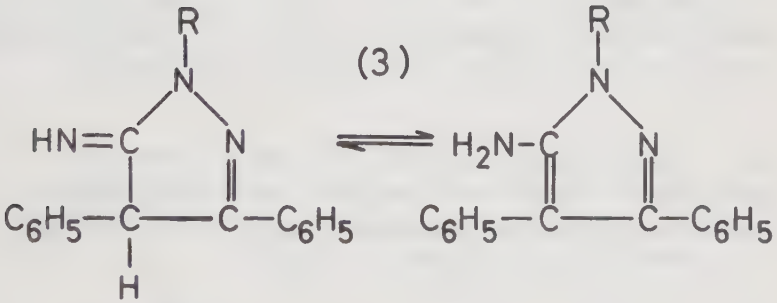
Stellt man Überlegungen über die Art der Eliminierung an, so scheint die befriedigendste Lösung eine kationische Abspaltung der Substituenten zu sein. Würden dabei Carboniumionen entstehen, dann müßte die Abspaltbarkeit mit der Beständigkeit der gebildeten Kationen wachsen, wenn Solvatations- und kinetische Effekte sowie sterische Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben. Auf Grund quantenmechanischer Berechnungen sollte die Beständigkeit der Carbonium-Ionen in der folgenden Reihe zunehmen: Methyl, Äthyl, Cyclohexyl, Allyl und Benzyl[24]. Diese Reihenfolge stimmt mit den experimentellen Befunden überein; lediglich die Reste Methyl und Äthyl sind miteinander vertauscht.

Bei einem kationischen Reaktionsverlauf würden folgende Stufen durchlaufen: Der erste Schritt wäre die Bildung des Hydrazonium-Kations, die durch die Aufnahme des aciden Protons von (1) erfolgt. Das entstehende Enolat (5) ließ sich zwar nur in drei Fällen in Substanz fassen, doch man kann annehmen, daß es auch bei den anderen Hydrazinen zu einer Salzbildung kommt.



Vom Kation spaltet sich ein Substituent ab, und das entstehende Monoalkylhydrazin reagiert mit (1) in bekannter Weise[25] unter Bildung des Pyrazolderivates (3)

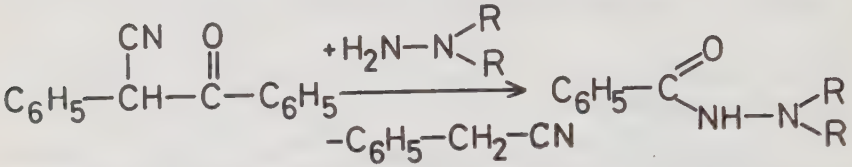




Betrachtet man die Umsetzung von (1) mit Dimethyl-hydrazin in Eisessig, so fällt die hohe Pyrazolausbeute in diesem Medium auf. Daran dürften zwei Faktoren ihren Anteil haben. Zum einen liegt das Hydrazin in Eisessig nahezu vollständig protonisiert vor, denn die Acidität von Essigsäure ist erheblich größer als die von (1); durch die stärkere Protonisierung wird die Abspaltung eines positiven Restes wesentlich erleichtert. Zum anderen spielt eine Rolle, daß (1) in Eisessig nicht mehr als Anion vorliegt, was sonst in erheblichem Maße der Fall ist. Dadurch wird auch der Schritt zur Pyrazolbildung unter diesen Reaktionsbedingungen begünstigt.

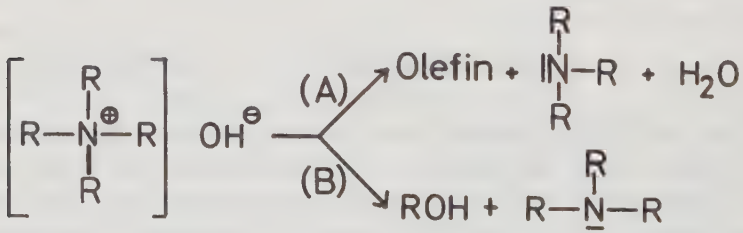
Neben der Umsetzung zum Pyrazolabkömmling (3) kann das monosubstituierte Hydrazin aber auch spaltend auf (1) einwirken, wie die Bildung des Benzoylderivates von Cyclohexylhydrazin (4f) und die Umsetzung von (1) mit Äthylhydrazin beweisen.

Diese Hydrazinolyse läuft als Nebenreaktion auch zwischen (1) und den disubstituierten Hydrazinen ab.



Es besteht zwar die Möglichkeit, daß sich Cyclohexyl-benzoyl-hydrazin (4f) auch aus (4e) durch Abspaltung der Methylgruppe nach dem gleichen Mechanismus gebildet haben könnte, nach dem auch die freien Hydrazine reagieren. Doch dann müßte sich im Reaktionsprodukt von (1) mit Cyclohexyl-methyl-hydrazin auch Methyl-benzoyl-hydrazin befinden, weil der Cyclohexyl-rest leichter eliminierbar ist als die Methylgruppe.

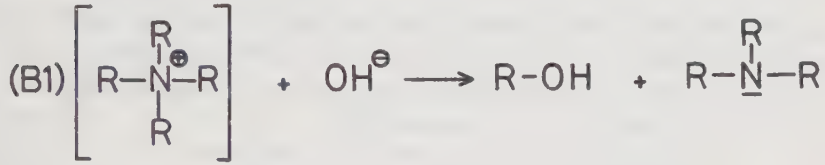
Bei der vorliegenden Eliminierungsreaktion bietet sich der Vergleich mit den Ergebnissen an, die bei Spaltungen von quartären Ammoniumhydroxiden beobachtet wurden[26]. Dort sind zwei Reaktionswege möglich:



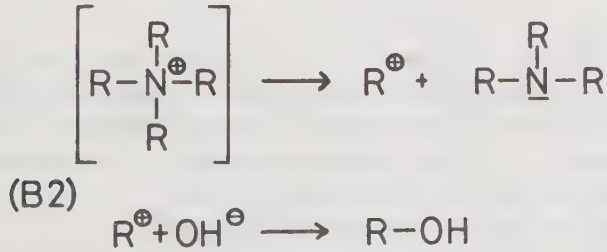
Der Weg (A) soll hier nicht weiter besprochen werden, (B) jedoch besitzt gewisse Ähnlichkeiten mit der Reaktion der Hydrazine. INGOLD und Mitarbeiter[27] haben speziell gemischt-substituierte Ammoniumverbindungen zersetzt und die unterschiedliche Abspaltbarkeit der Reste sowie die Reaktionskinetik untersucht. Auch sie fanden eine bevorzugte Eliminierungstendenz des Methylrestes gegenüber der Äthylgruppe. Diese

Erscheinung konnte durch den unterschiedlichen kinetischen Verlauf der Reaktion innerhalb der aliphatischen Reihe erklärt werden. Beim Methylrest nämlich handelt es sich um eine Reaktion 2.Ordnung, während die Umsetzung vom Äthyl- über den iso-Propyl- zum tert.-Butylrest in ihrem Geschwindigkeitsgesetz den Charakter einer Reaktion 1.Ordnung annimmt.

Aus den kinetischen Befunden konnte der Schluß gezogen werden, daß die Abspaltung der Methylgruppe durch den direkten Angriff des Anions am Ammoniumion zustandekam (Mechanismus B1).



Bei den anderen Substituenten dagegen baut sich die Reaktion aus zwei Teilschritten auf, von denen der erste, die Bildung des Carboniumions geschwindigkeitsbestimmend ist (Mechanismus B2).



Möglicherweise ist auch bei der Umsetzung von (1) mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen ein unterschiedlicher Mechanismus zwischen der Eliminierung der Methyl- und der der Äthylgruppe

dafür verantwortlich, daß die Abspaltbarkeit dieser Substituenten nicht der Beständigkeit der Carboniumionen entspricht.

Die Übereinstimmung zwischen der Spaltung der quartären Ammoniumverbindungen mit der Reaktion der asymmetrischen Dialkyl-hydrazine ist aber nur unvollständig. Ein wesentlicher Unterschied liegt einmal darin, daß das Hydrazoniumion an dem Stickstoffatom, das die positive Ladung trägt, auch ein Proton besitzt. Nimmt man an, daß immer der Substituent abgestoßen wird, dessen Kation am stabilsten ist, so dürfte nur das Proton wieder abgespalten werden. Erheblich bedeutsamer ist jedoch die Tatsache, daß bei den Ammoniumbasen der Allylrest leichter abgespalten wird als die Benzylgruppe, wie HEY und INGOLD zeigen konnten[28].

Auch für einen anderen Reaktionstyp, die Hydrolyse der Alkylhalogenide, wird ein kationischer Mechanismus diskutiert, sofern es sich um S_N1-Reaktionen handelt.

$$R\text{-}X \longrightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus}$$
$$R^{\oplus} + OH^{\ominus} \longrightarrow R\text{-}OH$$

Um zu sehen, ob Gemeinsamkeiten zwischen dieser Reaktion und der Umsetzung der Hydrazine existieren, wurden die Solvolysekonstanten der Alkylhalogenide[29] miteinander verglichen. Danach wächst die Solvolysegeschwindigkeit in folgender Abhängigkeit von der Art des Substituenten:
Äthyl, Methyl, Allyl, Cyclohexyl, Benzyl.

Diese Reihenfolge stimmt mit der Reihe für die Hydrazinderivate überein mit der einen Ausnahme, daß der Cyclohexyl- und der Allylrest miteinander vertauscht sind. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß das Verhältnis der Abspaltbarkeiten zwischen Cyclohexyl- und Allylrest bei den Hydra-

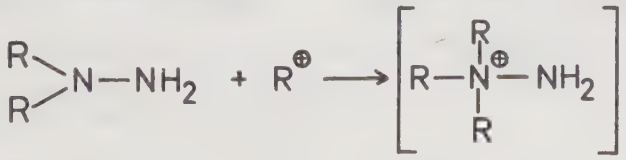
zinen nur indirekt dadurch bestimmt werden konnte, daß Cyclohexyl-methyl-hydrazin mit (1) beide theoretisch möglichen Pyrazole (3a) und (3c) bildet, während beim Allyl-methyl-hydrazin nur das Methylderivat (3a) isoliert werden konnte. Exakten Aufschluß müßte noch die Umsetzung von Allyl-cyclohexyl-hydrazin mit (1) liefern.

5.2. Die Abhängigkeit der Reaktion von der Basizität der Hydrazine

Betrachtet man die Reaktionsprodukte der Umsetzung von (1) mit den einzelnen Hydrazinen, so lassen sich die Hydrazine in drei Gruppen einteilen, die sich in ihrer Basizität unterscheiden:

Gruppe 1: Cyclohexyl-methylhydrazin, Diäthyl-hydrazin, Äthyl-methyl-hydrazin und Dimethyl-hydrazin.

Diese Verbindungen sind so stark basisch, daß es, mit Ausnahme des Diäthyl-hydrazins, bei der Vereinigung mit (1) zur Bildung kristalliner Enolate (5) kommt. Der anschließend abgespaltene Substituent wird von bisher nicht umgesetztem Hydrazin aufgenommen, und es entstehen die quartären Hydrazoniumionen der Salze (6), (7) und (9) ((9) siehe Seite 14).

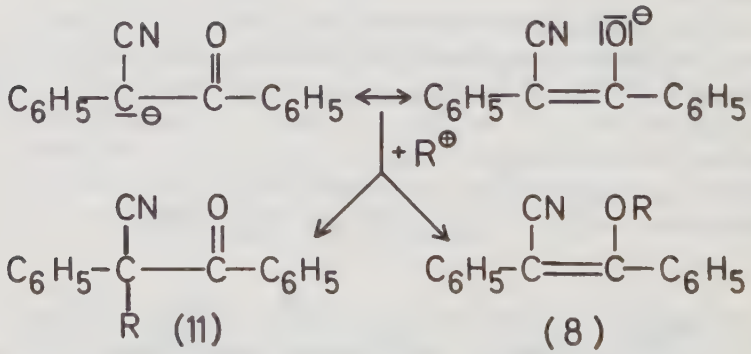


Auch innerhalb der Gruppe machen sich die Basizitätsunterschiede bereits bemerkbar. Beim Diäthyl-hydrazin ließ sich nur ein quartäres Enolat der Zusammensetzung (6b) isolieren, beim Äthyl-methyl-hydrazin ist (6c) zwar die gegenüber (7b) beständigere Verbindung, aber das entsprechende Salz (7b) läßt sich aus (6c) bereits herstellen. Beim Dimethyl-hydrazin

schließlich ist die Tendenz zur Bildung des Dikations so klein geworden, daß das Enolat (7a) beständiger als (6a) ist.

Gruppe 2: Allyl-methyl-hydrazin, Benzyl-methyl-hydrazin, Diallyl-hydrazin, Dibenzyl-hydrazin und Allyl-benzyl-hydrazin.

In der zweiten Gruppe ist durch das weitere Absinken der Basizität der nukleophile Charakter der Hydrazine so schwach geworden, daß diese den abgespaltenen Substituenten nicht mehr aufnehmen können. Als stärker nukleophiler Partner fungiert jetzt das Anion von (1), und auf Grund der Synionie dieser Komponente können ein Stilbenderivat (8) und ein substituiertes Benzoyl-benzylcyanid (11) entstehen.



Gruppe 3: Methyl-phenyl-hydrazin

Die dritte Gruppe, für die bisher erst ein Vertreter gefunden wurde, zeichnet sich dadurch aus, daß es zu keiner Eliminierung eines Substituenten mehr kommt. Vielmehr bildet sich in übersichtlicher Weise das Hydrazon von (1). Die Ursache für dieses Verhalten dürfte darin begründet sein, daß beim

Methyl-phenyl-hydrazin die Basizität nicht einmal mehr ausreicht, um in genügendem Maße zu einer Protonisierung des Hydrazins und zur Anionbildung von (1) zu führen. Dadurch kann es zu keiner Substituentenabspaltung mehr kommen, und die Ketogruppe von (1) ist frei zur Reaktion zum Hydrazon (2).

Diese Abhängigkeit der Umsetzung von der Basizität der Hydrazine ist ein weiteres Argument für einen kationischen Reaktionsverlauf. Ferner bietet sich daraus die Möglichkeit, bei bekanntem p_K-Wert des Hydrazins die Arten der Reaktionsprodukte vorauszusagen.

5.3. Anwendung der TAFTschen Gleichung auf Hydrazine

Mit den gemessenen p_{Ka}-Werten von zehn unsymmetrisch disubstituierten Hydrazinen war es möglich, die Anwendbarkeit der TAFTschen Gleichung[30] auf diese Verbindungen zu untersuchen. Bei den Aminen hatte HALL[31] eine ausgezeichnete Übereinstimmung festgestellt, und auch für eine Reihe kernsubstituierter Phenylhydrazine wurde die Gültigkeit bereits bewiesen.[32]

TAFTsche Gleichung: $p_K = -\rho^x \cdot \sigma^x + p_{K_o}$

Anstelle von σ^x ist hier allerdings $\Sigma\sigma^x$, für die Summe der Substituentenkonstanten, zu setzen. Die einzelnen σ^x-Konstanten besitzen folgende Werte[31]:

	Cyclohexyl	Äthyl	Methyl	Allyl	Benzyl	Phenyl
σ^x	- 0.15	- 0.10	0.00	0.14	0.22	0.60

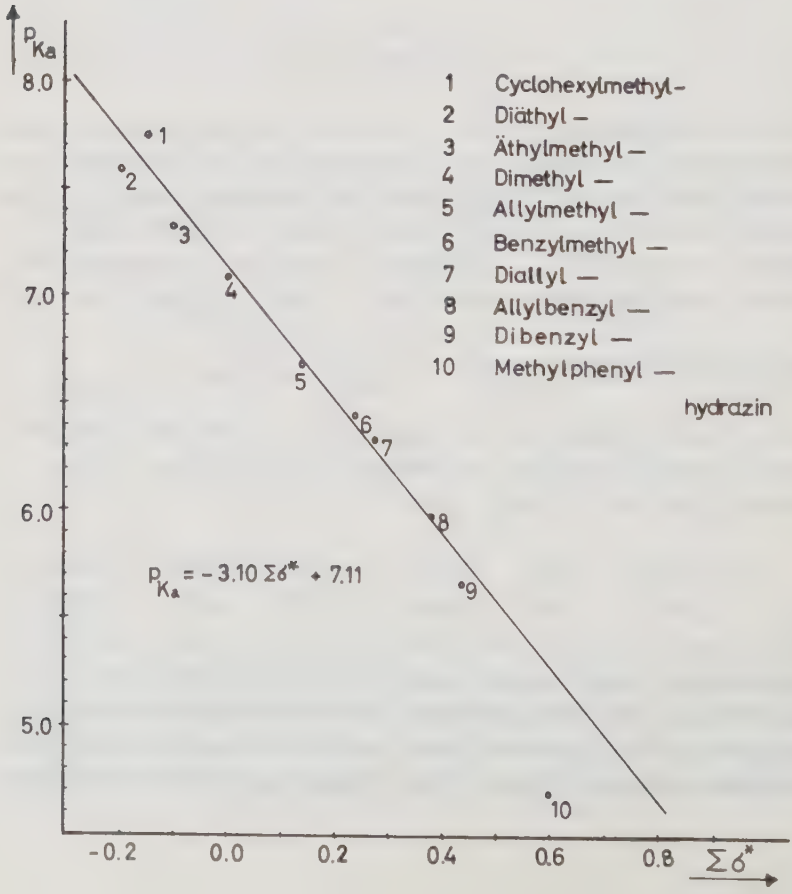
Wie die graphische Darstellung (Seite 32) zeigt, läßt sich die TAFTsche Gleichung auch auf die vorliegenden Hydrazine anwenden. Lediglich beim Methyl-phenyl-hydrazin ergibt sich eine stärkere Abweichung. Diese Diskrepanz hatte ganz analog

HALL bereits auch bei aromatischen Aminen festgestellt. Deshalb wurde dieses aromatische Hydrazin bei der Zeichnung der Geraden nicht berücksichtigt. Mit Hilfe der übrigen Werte ließen sich die Steigung der Geraden (ρ^x) und der Ordinatenabschnitt (p_{K_o}) ermitteln.

$$\rho^x = 3.10 \pm 0.16$$
$$p_{K_o} = 7.11$$

Damit erhielt die Gleichung das Aussehen:

Gleichung I: $$p_{K_a} = -3.10\ \Sigma\sigma^x + 7.11$$



Für die Reaktion von (1) mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen ist die Gleichung I von großer Bedeutung, denn mit ihrer Hilfe lassen sich näherungsweise die p_K-Werte weiterer Hydrazine ermitteln, sofern für deren Substituenten die TAFT-Konstanten bekannt sind. Auf Grund der Abhängigkeit der Umsetzung von der Basizität der Hydrazine könnten damit Voraussagen über die möglichen Reaktionsprodukte getroffen werden, ohne daß die p_K-Werte zuvor durch Messung bestimmt wurden.

6. Beschreibung der Versuche

		Seite
6.1.	Allgemeine Angaben	36
6.2.	Reaktionen mit 1.1-Dimethyl-hydrazin	36
6.2.1.	Die Additionsverbindung (5a)	36
6.2.2.	Erhitzen von (5a) im Vakuum	37
6.2.3.	Reaktion von (5a) in Äthanol	38
6.2.4.	Reaktion in Benzol. Allgemeine Vorschrift	38
6.2.5.	Überführung von (6a) in (7a)	39
6.2.6.	Überführung von (7a) in (6a)	39
6.2.7.	Spaltung von (5a) und (7a) mit Alkyljodiden	40
6.2.8.	Direktsynthese von (7a)	41
6.2.9.	Reaktion von (5a) in 1.1-Dimethyl-hydrazin	41
6.2.10.	Reaktion in Eisessig	41
6.3.	Reaktion mit 1.1-Diäthyl-hydrazin	42
6.3.1.	Das Triäthyl-hydrazoniumsalz (6b)	42
6.3.2.	Weitere Reaktionsprodukte	42
6.3.3.	Synthese der 1.1-Dialkyl-2-benzoyl-hydrazine	43
6.3.4.	Reaktion von (6b) mit Alkyljodiden	43
6.4.	Reaktion mit Äthyl-hydrazin	44
6.4.1.	Umsetzung in Benzol	44
6.4.2.	Umsetzung in Eisessig	44
6.5.	Reaktion mit 1-Äthyl-1-methyl-hydrazin	44
6.5.1.	Die Additionsverbindung (5b)	44
6.5.2.	Umsetzung der Verbindung (5b)	45
6.5.3.	Überführung von (6c) in (7b)	45

6.6.	Reaktion mit 1-Cyclohexyl-1-methyl-hydrazin	46
6.6.1.	Die Additionsverbindung (5c)	46
6.6.2.	Umsetzung der Verbindung (5c)	46
6.6.3.	Isolierung von (3c)	47
6.6.4.	1-Cyclohexyl-2-benzoyl-hydrazin (4f)	48
6.6.5.	Isolierung von (9)	49
6.6.6.	Synthese von (9)	49
6.7.	Reaktion mit 1.1-Dibenzyl-hydrazin	50
6.7.1.	5-Amino-1-benzyl-3.4-diphenyl-pyrazol (3d)	50
6.7.2.	Die weiteren Reaktionsprodukte	50
6.7.3.	Benzylierung von (1) mit Benzylbromid	51
6.7.4.	Benzylierung von (1) mit Phenyl-diazomethan	52
6.8.	Reaktion mit 1-Benzyl-1-methyl-hydrazin	53
6.9.	Reaktion mit 1-Allyl-1-benzyl-hydrazin	54
6.9.1.	Die Additionsverbindung (13)	54
6.9.2.	Aufarbeitung der Mutterlauge von (13)	54
6.10.	Reaktion mit 1.1-Diallyl-hydrazin	55
6.10.1.	1.2-Dibenzoyl-hydrazin (4m)	55
6.10.2.	Aufarbeitung der Mutterlauge von (4m)	56
6.10.3.	Reaktion von (1) mit Vinyl-diazomethan	57
6.10.4.	1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin	57
6.10.5.	Verseifung von (11b)	58
6.11.	Reaktion mit 1-Allyl-1-methyl-hydrazin	59
6.12.	Reaktion mit 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin	59

6.1. Allgemeine Angaben

Zur Aufnahme der Infrarot-Spektren diente ein Perkin-Elmer-Spektrograph 257. Die Substanzen lagen, wenn nicht anders angegeben, als KBr-Preßlinge vor. Die Konzentration betrug 0.8 - 1.0 mg auf 300 mg KBr. Die zitierten Wellenzahlen beziehen sich jeweils auf die intensivsten Banden der Spektren. Lediglich in Ausnahmefällen wurden auch schwächere, dafür aber besonders charakteristische N-H- oder Nitrilbanden angeführt.

Die Ultraviolett-Spektren wurden mit einem Beckman-DK 2-Spektrophotometer aufgenommen. Die Registrierung der Massenspektren erfolgte auf einem Varian-Modell M 66, die der Kernresonanz-Spektren auf einem Varian A 60 A mit Tetramethyl-silan (TMS) als innerem Standard. Die Resonanz-Signale sind in τ-Werten angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt. Die Ausbeuteangaben sind die Durchschnittswerte mehrerer Ansätze, die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

6.2. Reaktionen mit 1.1-Dimethyl-hydrazin

6.2.1. Die Additionsverbindung (5a)

2.21 g (0.01 Mol) (1)[33] wurden in Äther, Benzol oder Essigsäure-äthylester gelöst und langsam mit 0.60 g (0.01 Mol) 1.1-Dimethyl-hydrazin[34] versetzt. Die Additionsverbindung begann sofort sich abzuscheiden. Sie wurde aus Essigester umkristallisiert und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute 94 %. Gelbe Kristalle, Schmp. 120-138°.

$C_{17}H_{19}N_3O$ (281.36) Ber. C 72.57% H 6.81% N 14.94%
Gef. C 72.66% H 6.71% N 14.91%

IR-Spektrum: 3290, 3130, 2175, 1500, 1484, 1435, 1290, 711, 698 cm^{-1}

NMR-Spektrum(D_6-DMSO): 2.00-3.16 (Phenyl-), 3.94 (NH-), 7.46 (Methyl-Protonen). Anzahl: 10:3.2:6

6.2.2. Erhitzen von (5a) im Vakuum

5.62 g (5a) wurden in einer Trockenpistole bei 1Torr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dabei entstand eine gelbe Schmelze, aus der anfangs noch Gasblasen aufstiegen. Der Gewichtsverlust betrug 16 %. In einer vorgeschalteten Kühlfalle hatten sich etwa 0.5 ml einer wasserklaren, mit Äther nicht mischbaren Flüssigkeit niedergeschlagen. Es handelte sich um eine wäßrige Lösung von Dimethyl-hydrazin.

Der Pyrolyserückstand wurde mit 5 ml Äther verrieben, dabei schieden sich 3.02 g eines fast farblosen Kristallpulvers ab, das abgesaugt und mit wenig Äther ausgewaschen wurde. Aus dem Filtrat ließen sich unter Zusatz von Ligroin 0.61 g (1) zurückgewinnen und dünnschichtchromatographisch konnten 5-Amino-1-methyl-3.4-diphenyl-pyrazol(3a)[1] und 1.1-Dimethyl-2-benzoyl-hydrazin (4a)[35] nachgewiesen werden.
R_F-Werte (Kieselgel GF_{254}, E.Merck, Darmstadt; Benzol : Isopronanol = 2 : 1): (1) R_F=0.69, (3a)=0.56, (4a) =0.25.

Von dem ätherunlöslichen Produkt wurden 3.02 g aus 40 ml Alkohol/Ligroin umkristallisiert. Es fielen 0.91 g farblose Kristalle von (6a) aus. Schmp. 138°.

$C_{33}H_{32}N_4O_2$ (516.65) Ber. C 76.72% H 6.24% N 10.85%
Gef. C 77.11% H 6.34% N 10.84%

IR-Spektrum: 3215, 3100, 2165, 1593, 1490, 1477, 1441, 1081, 1072, 1032, 772, 767, 697 cm^{-1}

Aus der Mutterlauge von (6a) ließen sich durch Zugabe von Ligroin jeweils bis fast zur Trübung weitere Kristallfraktionen erhalten, die nach langsamem Auskristallisieren durch Auslese leicht in insgesamt 0.98 g (3a) und 0.30 g (7a) getrennt werden konnten. Das Salz (7a) wurde aus Aceton/Äther umgefällt. Gelbliche Kristalle, Schmp. 172-174°.

$C_{18}H_{21}N_3O$ (295.39) Ber. C 73.19% H 7.17% N 14.23%
Gef. C 73.57% H 7.12% N 14.13%
IR-Spektrum: 3175, 2975, 2130, 1585, 1493, 1428, 1388, 790, 763, 720, 702 cm^{-1}
NMR-Spektrum (D_6-DMSO): 1.89-3.18 (Phenyl-), 3.83 (N-H-), 6.70 (Methyl-protonen) Anzahl: 10 : 1.1 : 9 .

6.2.3. Reaktion von (5a) in Äthanol

5.06 g (18 mMol) (5a) wurden in 25 ml Äthanol 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Alkohols im Vakuum blieb ein braunes Öl zurück, das stark nach Benzylcyanid und Äthylbenzoat roch. Es wurde in Äther gelöst und mit Ligroin bis fast zur Trübung versetzt. Nach Stehen über Nacht waren 0.12 g (7a) auskristallisiert.

6.2.4. Reaktion in Benzol. Allgemeine Vorschrift

4.42 g (0.02 Mol) (1) und 0.02 Mol 1.1-Dialkyl-hydrazin (bzw. statt der beiden Komponenten 0.02 Mol der Additionsverbindung) wurden in 20 ml trockenem Benzol an einem mit Benzol gefüllten Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Wurde eine Additionsverbindung eingesetzt, so hatte sich diese nach 3-4 Stunden gelöst. Nach 8 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Beim Dimethyl-, Diäthyl-[36] sowie Äthyl-methyl-hydrazin[37] ließen sich durch Zugabe von 5-10 ml Äther zu dem vom Benzol befreiten Reaktionsprodukt die Salze (6a), (6b) bzw. (6c) abtrennen. Neben 1.80 g (6a) fielen beim Dimethyl-hydrazin auch 1.86 g (3a) aus.

Die weitere Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte erfolgte durch säulenchromatographische Trennung, für die ein Fraktionssammler LKB-ULTRORAC 7000 zur Verfügung stand. Die Säulen hatten eine Länge von 70 cm bei einem Durchmesser von 3 cm. Als Trägersubstanz diente Kieselgel 0.05-0.2 mm

(E.Merck). Da lediglich die am schnellsten durchlaufende Fraktion gefärbt war (gelb), wurden die Lösungen zur weiteren Identifizierung dünnschichtchromatographisch an Kieselgel GF_{254}(E.Merck) untersucht. Die dabei ermittelten R_F-Werte dienten zur Charakterisierung der einzelnen Komponenten. Um gute Trenneffekte zu erzielen, durfte nicht mehr als 1/20 des Reaktionsproduktes eingesetzt werden.

Säulenchromatogramm des Reaktionsproduktes von Dimethylhydrazin: Laufmittel: Benzol : Isopropanol = 2 : 1.

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.77	Öl	0.65 g
2	0.69	Öl	2.00 g
3	0.56	(3a)	1.15 g
4	0.25	(4a)	0.68 g

Aus Fraktion 2 ließen sich mit Äther/Ligroin 0.84 g (1) zurückgewinnen.

6.2.5. Überführung von (6a) in (7a)

100 mg (6a) wurden in möglichst wenig Aceton gelöst und tropfenweise bis zur Trübung mit Äther versetzt. Nach Stehen über Nacht waren 54 mg (7a) auskristallisiert. Das entsprach 95 % der Theorie. Das Filtrat wurde eingedampft; der Rückstand, aus Ligroin umkristallisiert, ergab 39 mg farblose Kristalle, Schmp. 94°. Ein Mischschmelzpunkt mit (1) wurde nicht erniedrigt.

6.2.6. Überführung von (7a) in (6a)

54 mg (7a) wurden mit 130 mg (1) in einem Mörser zu einem feinen Pulver verrieben und dann aus Alkohol/Ligroin kristallisiert. Ausbeute an (6a): 85 mg (85 %).

6.2.7. Spaltung von (5a) und (7a) mit Alkyljodiden

0.80 g (5a) bzw. (7a) wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 1 ml Alkyljodid (s.u.) versetzt. Bereits nach kurzer Zeit fielen lange farblose Nadeln von 1.1.1-Trimethyl-hydrazonium-jodid[3] aus. Schmp. 238° (Lit.: 235°).
Die Ausbeute entsprach fast dem theoretischen Wert.
IR-Spektrum: 3230, 3090, 2970, 1600, 1471, 1394, 1058, 943, 898 cm^{-1}

Das Filtrat des Hydrazoniumsalzes wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und filtriert, um auch die letzten Spuren des Salzes zu entfernen. Der Äther wurde wieder abdestilliert und das zurückbleibende Öl aus Ligroin kristallisiert.

Ausgangs-substanz	Alkyljodid	Reaktions-produkt	Schmp.	Ausbeute
(5a)	CH_3J	(1)	94°	90 %
(7a)	CH_3J	(8a)[4]	106°	65 %
(7a)	C_2H_5J	(8b)	79°	61 %

α-Cyano-α'-methoxy-stilben (8a) (trans-Form) :
Der Mischschmelzpunkt mit einer aus (1) und Diazomethan hergestellten authentischen Probe[4] wurde nicht erniedrigt.
IR-Spektrum: 2190, 1599, 1585, 1567, 1441, 1326, 1304, 1278, 1190, 1158, 1152, 1075, 966, 772, 763, 703 cm^{-1}

α-Cyano-α'-äthoxy-stilben (8b):
$C_{17}H_{15}NO$ (249.32) Ber. C 81.90% H 6.07% N 5.62%
Gef. C 81.80% H 5.87% N 5.69%
IR-Spektrum: 2210, 1600, 1589, 1442, 1327, 1304, 1278, 1160, 1155, 1077, 1016, 895, 840, 771, 763, 703 cm^{-1}

In einem weiteren Versuch wurde eine Lösung von (7a) in Methanol mit einer gesättigten methanolischen KJ-Lösung versetzt. Es fiel Trimethyl-hydrazonium-jodid aus. Ausbeute 46 %.

6.2.8. Direktsynthese von (7a)

In einem kleinen Rundkolben wurden 442 mg (1), 404 mg 1.1.1-Trimethyl-hydrazonium-jodid und 232 mg trockenes Silberoxid mit 5 ml Äthanol vermischt, 5 Minuten geschüttelt und schließlich noch 5 Minuten auf einem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Danach war die Farbe des Silberoxides verschwunden, und es hatte sich ein gelber Niederschlag von AgJ gebildet. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der Rückstand mit Alkohol gewaschen und die alkoholische Lösung eingedampft. Ein Umfällen des zurückbleibenden Öles aus Aceton/Äther lieferte 340 mg (7a). Das entsprach 58 % der Theorie.

6.2.9. Reaktion von (5a) in 1.1-Dimethyl-hydrazin

0.50 g (5a) wurden in 5 ml Dimethyl-hydrazin unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß 19 Stunden erhitzt, dann wurde das Hydrazin abdestilliert. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das stark nach Benzylcyanid roch. Nach Aufnehmen mit 5 ml Benzol wurden 0.5 ml Methyljodid zugegeben. Im Laufe von 24 Stunden bildeten sich 0.42 g (77 %) farblose Nadeln von 1.1.1-Trimethyl-2-benzoyl-hydrazonium-jodid[38].

6.2.10. Reaktion in Eisessig

1.15 g (1) und 0.6 ml Dimethyl-hydrazin wurden in 10 ml Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung zur Entfernung der Essigsäure mehrmals mit Wasser und schließlich mit $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über $CaCl_2$ und Abziehen des Benzols verblieb ein kristalliner Rückstand, der durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol/Ligroin in 0.58 g (3a) und 0.15 g eines Monoacetylderivates von (3a) getrennt werden konnte. Pyrazolgesamtausbeute bezogen auf (1) = 55 %.

5-Acetylamino-1-methyl-3.4-diphenyl-pyrazol, Schmp.198-200°:
$C_{18}H_{17}N_3O$ (291.36) Ber. C 74.21% H 5.88% N 14.42%
Gef. C 74.26% H 6.13% N 14.50%
IR-Spektrum: 3300, 1679, 1610, 1590, 1572, 1505, 1488, 1463, 1447, 1435, 1368, 1259,980,784,771,711,701 cm^{-1}
Massenspektrum: M/e = 291 (M,72%), 249 (M-Acetyl, 100%), 233 (M-Acetylamino, 10%)

6.3. Reaktion mit 1.1-Diäthyl-hydrazin

6.3.1. Das Triäthyl-hydrazoniumsalz (6b)

Die Umsetzung von (1) mit Diäthyl-hydrazin[36] nach Vorschrift 6.2.4. lieferte 1.01 g (6b). Farblose Kristalle nach Umfällen aus Aceton/Äther, Schmp. 107-108°.
$C_{36}H_{38}N_4O_2$ (558.70) Ber. C 77.39% H 6.86% N 10.03%
Gef. C 77.18% H 6.92% N 10.15%
IR-Spektrum: 3230, 3127, 2173, 1629, 1591, 1490, 1443, 1398, 1072, 1031, 778, 768, 717, 697 cm^{-1}

6.3.2. Weitere Reaktionsprodukte

Säulenchromatogramm der Mutterlauge von (6b),
Laufmittel: Benzol : Isopropanol = 2:1

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.75	Öl	0.62 g
2	0.69	Öl	2.50 g
3	0.63	(3b)	1.26 g
4	0.47	(4b)[6]	0.57 g

1-Äthyl-5-amino-3.4-diphenyl-pyrazol (3b):
Farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 140°
$C_{17}H_{17}N_3$ (263.35) Ber. C 77.53% H 6.51% N 15.96%
Gef. C 77.61% H 6.52% N 16.19%
IR-Spektrum: 3405, 3290, 3175, 1630, 1605, 1565, 1539, 1529, 1455, 1440, 1394, 1389, 774, 759, 743, 700 cm^{-1}

1.1-Diäthyl-2-benzoyl-hydrazin (4b)[6]:
Farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 123-124° (Lit. 112-113°)
$C_{11}H_{16}N_2O$ (192.27) Ber. C 68.72% H 8.38% N 14.57%
Gef. C 68.70% H 8.20% N 14.64%
IR-Spektrum: 3195, 3030, 2988, 1655, 1649, 1575, 1385, 1327, 1320, 1285, 1139, 905, 695 cm^{-1}

6.3.3. Synthese der 1.1-Dialkyl-2-benzoyl-hydrazine

In eine Lösung von 5.0 mMol des Dialkyl-hydrazins in 3 ml Pyridin wurden 0.57 ml (5.0 mMol) Benzoylchlorid unter Kühlung langsam eingetropft. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen. Nach Zusatz von 30 ml 20 %iger KOH schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde über KOH-Plätzchen getrocknet und an einem Rotationsverdampfer im Vakuum eingedampft, bis kein Pyridin mehr überging. Der Rückstand wurde mit Äther/Ligroin zur Kristallisation gebracht.

Ausbeuten:

(4b)	(4d)	(4e)	(4h)	(4i)	(4k)	(4n)
59 %	49 %	60 %	59 %	82 %	38 %	45 %

6.3.4. Reaktion von (6b) mit Alkyljodiden

0.23 g (6b) wurden in wenig Aceton gelöst und mit 0.2 ml Methyl- oder Äthyljodid versetzt. Nach Stehen über Nacht waren 0.08 g (81 %) 1.1.1-Triäthyl-hydrazonium-jodid[5] auskristallisiert. Schmp. 126°. Die Literaturstelle enthält keine Schmelzpunktangabe.
IR-Spektrum: 3162, 3059, 2925, 1480, 1455, 1445, 1394, 1085, 923 cm^{-1}

6.4. Reaktion mit Äthyl-hydrazin

6.4.1. Umsetzung in Benzol

2.21 g (0.01 Mol) (1) und 0.60 g (0.01 Mol) Äthyl-hydrazin[39] wurden wie unter 6.2.4. umgesetzt. Nach 2 Stunden wurde das Benzol im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit etwas Äther/Ligroin versetzt. Es fielen farblose feine Nadeln von 1-Äthyl-2-benzoyl-hydrazin (4c)[7], die abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert wurden.
Ausbeute: 1.22 g (75 %). Schmp. 86-87° (Lit. 86-87°).

6.4.2. Umsetzung in Eisessig

1.10 g (1) und 0.5 ml Äthyl-hydrazin wurden in 5 ml Eisessig 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und über Nacht stehen gelassen. Danach waren 0.67 g (51 %) (3b) auskristallisiert.

6.5. Reaktion mit 1-Äthyl-1-methyl-hydrazin

6.5.1. Die Additionsverbindung (5b)

Die Darstellung des Salzes (5b) erfolgte aus (1) und Äthyl-methyl-hydrazin[37] nach der Vorschrift 6.2.1. . Ausbeute: 93 % der Theorie. Gelbe Kristalle, Schmp. 129-130°.
$C_{18}H_{21}N_3O$ (295.39) Ber. C 73.19% H 7.17% N 14.23%
Gef. C 72.78% H 6.96% N 14.34%
IR-Spektrum: 3301, 3166, 2190, 1504, 1497, 1484, 1436, 1289, 711, 698 cm^{-1}
NMR-Spektrum: (D_6-DMSO) 1.90-3.30 (Phenyl-), 2.80 (N-H), 7.45 (Methyl-CH_3-), 8.95 (Äthyl-CH_3-Protonen) Triplett: J = 7 Hz. Anzahl: 10 : 3.9 : 3 : 3.

6.5.2. Umsetzung der Verbindung (5b)

Die Weiterverarbeitung von (5b) wurde, wie unter 6.2.4. angegeben, vorgenommen. Die Ausbeute an (6c) betrug 2.10 g. Farblose Kristalle aus Aceton/Äther, Schmp. 139-140°.

$C_{34}H_{34}N_4O_2$ (530.68) Ber. C 76.95% H 6.46% N 10.56%
Gef. C 77.14% H 6.16% N 10.50%

IR-Spektrum: 3301, 3189, 2208, 1598, 1499, 1484, 1450, 1082, 1035, 798, 769, 699 cm^{-1}

NMR-Spektrum (D_6-DMSO): 6.85 (CH_3-(Methyl)-), 8.78 (CH_3-(Äthyl)-Protonen) J = 7 Hz. Anzahl: 6:3

Säulenchromatogramm der Mutterlauge von (6c),
Laufmittel: Benzol : Isopropanol = 2 : 1

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.77	Öl	0.53 g
2	0.69	Öl	0.54 g
3	0.63	(3b)	1.26 g
4	0.56	(3a)	0.30 g
5	0.35	(4d)	0.40 g

Aus der Fraktion 2 schieden sich nach längerem Stehen 0.12 g (1) aus.

1-Äthyl-1-methyl-2-benzoyl-hydrazin (4d)
Farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 99-101°.

$C_{10}H_{14}N_2O$ (178.23) Ber. C 67.38% H 7.92% N 15.72%
Gef. C 67.32% H 7.82% N 15.88%

IR-Spektrum: 3248, 3067, 2980, 1662, 1656, 1585, 1557, 1311, 906, 724, 699, 670 cm^{-1}

Synthese aus Äthyl-methyl-hydrazin und Benzoylchlorid: siehe unter 6.3.3.

6.5.3. Überführung von (6c) in (7b)

0.25 g (6c) wurden in Aceton gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt. Nach Stehen über Nacht hatten sich 0.22 g

(6c) wieder abgeschieden. Die Kristalle wurden abgesaugt, die Mutterlauge erneut mit Äther versetzt und stehen gelassen. Es fielen 0.02 g (7b) aus. Gelbe Kristalle nach Umfällen aus Aceton/Äther, Schmp. 140°.

$C_{19}H_{23}N_3O$ (309.43) Ber. C 73.75% H 7.49% N 13.58%
Gef. C 74.01% H 7.30% N 13.29%

IR-Spektrum: 3255, 3050, 2160, 1591, 1511, 1494, 1482, 1433, 1390, 787, 763, 717, 702 cm^{-1}

6.6. Reaktion mit 1-Cyclohexyl-1-methyl-hydrazin

6.6.1. Die Additionsverbindung (5c)

Das Salz (5c) wurde analog 6.2.1. aus (1) und Cyclohexyl-methyl-hydrazin[40] hergestellt. Ausbeute: 82 % der Theorie. Leicht gelbstichige Blättchen aus Alkohol/Ligroin, Schmp. 102°.

$C_{22}H_{27}N_3O$ (349.48) Ber. C 75.61% H 7.79% N 12.02%
Gef. C 75.61% H 7.89% N 11.81%

IR-Spektrum: 3320, 3190, 2930, 2170, 1502, 1482, 1475, 1448, 1435, 1374, 1290, 783, 762, 722, 702, 694 cm^{-1}

NMR-Spektrum: (D_6-DMSO) 1.90-3.40 (Phenyl-), 2.85 (N-H-), 7.43 (Methyl-), 7.83-9.36 (Cyclohexyl-Protonen).
Anzahl: 10 : 3.9 : 3.1 : 11

6.6.2. Umsetzung der Verbindung (5c)

Die Additionsverbindung (5c) wurde, wie unter 6.2.4. beschrieben, zur Reaktion gebracht.

Säulenchromatogramm, Laufmittel: Benzol:Isopropanol=2:1

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.79	Öl	1.26 g
2	0.73-0.69	Öl	2.31 g
3	0.62	(4e)	1.28 g
4	0.56	(3a)	1.37 g
5	0.48	Benzamid	0.08 g

Das Benzamid wurde durch sein IR-Spektrum[41] identifiziert.

1-Cyclohexyl-1-methyl-2-benzoyl-hydrazin (4e)
Farblose Kristalle aus Ligroin, Schmp. 114-116°.
$C_{14}H_{20}N_2O$ (232.32) Ber. C 72.38% H 8.68% N 12.06%
Gef. C 72.02% H 8.52% N 12.33%
IR-Spektrum: 3304, 2940, 2857, 1663, 1655, 1546, 1496, 1285, 1275, 915, 715, 696 cm^{-1}
Synthese aus Cyclohexyl-methyl-hydrazin und Benzoylchlorid: siehe unter 6.3.3.

6.6.3. 5-Amino-1-cyclohexyl-3.4-diphenyl-pyrazol (3c)

Die Fraktion 1 von 6.6.2. roch stark nach Benzylcyanid. 0.20 g wurden in Äther gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Es fielen farblose Kristalle des Hydrochlorides von (3c) aus. Ausbeute 63 mg. Nach Umkristallisation aus Alkohol/Ligroin schmolz die Verbindung bei 200-204°.
$C_{21}H_{24}ClN_3$ (353.90) Ber. C 71.27% H 6.84% N 11.87%
Gef. C 71.40% H 6.85% N 11.86%
IR-Spektrum: 3440, 3400, 3290, 3140, 2930, 1632, 1567, 1552, 1444, 1438, 777, 708, 701 cm^{-1}

Das Hydrochlorid wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter wäßriger Natronlauge versetzt. Es fielen feine farblose Nadeln, die (nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen) aus Ligroin umkristallisiert wurden. Ausbeute: 55 mg, auf die Gesamtmenge der chromatographischen Fraktion 1 umgerechnet: 344 mg (3c). Schmp. 156°.
$C_{21}H_{23}N_3$ (317.42) Ber. C 79.46% H 7.30% N 13.24%
Gef. C 79.78% H 7.48% N 13.39%
IR-Spektrum: 3400, 3290, 2932, 1618, 1601, 1555, 1446, 1431, 972, 777, 770, 700 cm^{-1}
Massenspektrum: M/e = 317 (M, 54 %), 248 (33 %), 235 (M-Cyclohexen, 100 %)

6.6.4. 1-Cyclohexyl-2-benzoyl-hydrazin (4f)[8)]

370 mg der Fraktion 2 von 6.6.2 wurden in 2 ml Äther gelöst und mit Ligroin bis fast zur Trübung versetzt. Nach drei Tagen waren 18 mg farblose feine Nadeln auskristallisiert, die sich zu kleinen Kugeln zusammengelagert hatten. Es war eine Additionsverbindung von (1) mit (4f). Nach Umkristallisieren aus Ligroin, Schmp. 88-90°.

$C_{28}H_{29}N_3O_2$ (439.54) Ber. C 76.51% H 6.65% N 9.56%
Gef. C 77.10% H 6.93% N 9.54%

IR-Spektrum: 3310, 3235, 2930, 2198, 1649, 1599, 1534, 1460, 1452, 1442, 1320, 1311, 766, 722, 696 cm^{-1}

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8.12-7.33 (Phenyl-) 5.87 (N-H-),5.62 (N-H-), 2.16-1.00 (Cyclohexyl-Protonen).
Anzahl: 15 : 2 : 1 : 11

Massenspektrum: M/e = 221 (M von (1), 218 (M von (4f))

18 mg der Additionsverbindung von (1) mit (4f) wurden in wenig Alkohol gelöst und mit ätherischer Salzsäure versetzt. Die Mischung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 2 ml Äther aufgenommen. Es schieden sich 10 mg des Hydrochlorides von (4f) aus. Schmp. 199-202°.

$C_{13}H_{19}ClN_2O$ (254.77) Ber. C 61.29% H 7.52% N 11.00%
Gef. C 61.33% H 7.43% N 11.08%

Die Mutterlauge des Hydrochlorides wurde wieder eingeengt und mit Ligroin bis zur Trübung versetzt. Danach kristallisierten 8 mg (1) aus.

Das Hydrochlorid von (4f) ließ sich in der gleichen Weise wie die Verbindung (3c)·HCl (siehe 6.6.3.) in die freie Base (4f) überführen. Der Schmelzpunkt (120°) stimmte mit dem in der Literatur[8)] angegebenen Wert überein.

6.6.5. 1-Cyclohexyl-1.1-dimethyl-hydrazonium-benzoat (9)

Ein Fünftel des Reaktionsproduktes von (5c) wurde eingedampft und viermal mit je 20 ml Ligroin ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde in 10 ml Aceton gelöst und dann mit Äther bis fast zur Trübung versetzt. Nach einwöchigem Stehen waren neben (3a) und (4e) auch große farblose Spieße von (9) auskristallisiert, die sich auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in absolutem Aceton leicht von den beiden anderen Komponenten abtrennen ließen. Ausbeute 19.5 mg, umgerechnet auf die Gesamtmenge des Reaktionsproduktes von (5c): 97.5 mg. Die Kristalle wurden aus Ligroin unter Zusatz von sehr wenig Äthanol umkristallisiert.
Farblose Blättchen, Schmp. 184-185°.
$C_{15}H_{24}N_2O_2$ (264.36) Ber. C 68.15% H 9.15% N 10.60%
Gef. C 67.89% H 9.02% N 10.49%
IR-Spektrum: 3360, 3220, 3100, 2930, 1652, 1619, 1593, 1559, 1552, 1454, 1383, 836, 711, 690 cm^{-1}

6.6.6. Synthese von (9)

0.50 g Cyclohexyl-methyl-hydrazin wurden in 10 ml Äther gelöst und unter Kühlung mit 0.50 ml Methyljodid versetzt. Es schied sich ein farbloses kristallines Methojodid ab, von dem die Ätherlösung abdekantiert wurde. Nach nochmaligem Auswaschen des Methojodids mit Äther und Abgießen wurde der Rückstand mit 0.90 g trockenem Silberbenzoat und 5 ml absolutem Alkohol versetzt, die entstandene Suspension 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und das Reaktionsprodukt aus Ligroin und wenig Alkohol umkristallisiert.
Ausbeute: 0.71 g , 69 % der Theorie.

6.7. Reaktion mit 1.1-Dibenzyl-hydrazin

6.7.1. 5-Amino-1-benzyl-3.4-diphenyl-pyrazol (3d)

Das Reaktionsprodukt von (1) mit Dibenzyl-hydrazin[42] (siehe 6.2.4.) wurde nach dem Abdestillieren des Benzols mit 15 ml Äther versetzt und über Nacht stehen gelassen. Danach waren 2.09 g (3d) ausgefallen. Nach Umkristallisation aus Ligroin schmolz die Substanz bei 149-150°.

$C_{22}H_{19}N_3$ (325.40) Ber. C 81.21% H 5.88% N 12.91%
Gef. C 81.55% H 5.91% N 12.85%

IR-Spektrum: Abbildung 1, Seite 17
3405, 3285, 3148, 1636, 1603, 1558, 1534, 1456, 980, 782, 777, 735, 710, 701 cm^{-1}

6.7.2. Die weiteren Reaktionsprodukte

Die Mutterlauge von (3d) wurde einem Säulenchromatogramm unterworfen. Laufmittel: Benzol : Isopropanol = 5 : 1.
3 Fraktionen konnten voneinander getrennt werden.
1) R_F = 0.78-0.75, 2) R_F = 0.57, 3) R_F = 0.52
Aus der 2.Fraktion ließen sich mit Äther/Ligroin weitere 0.28 g (3d) sowie 0.13 g 1.1-Dibenzyl-2-benzoyl-hydrazin(4g)[9] isolieren. (4g) schmolz bei 167-168° (Lit. 166-168°)
IR-Spektrum: 3280, 1649, 1548, 1496, 1492, 1455, 1307, 1293, 750, 735, 718, 702, 695 cm^{-1}

228 mg der 1.Fraktion wurden mit Benzol als Laufmittel erneut säulenchromatographiert. Die erhaltenen öligen Fraktionen wurden aus Methanol umkristallisiert.

R_F	Verbindung	Ausbeute
0.64	(10a)[10]	125 mg
0.51	(11a)	10 mg
0.34	(8c)	34 mg
0.26	(12)	6 mg

Benzal-dibenzyl-hydrazin (10a)[10]: Schmp.83-84° (Lit. 87°)
IR-Spektrum: 1590, 1565, 1495, 1452, 1352, 1324, 1130, 1075, 979, 760, 752, 742, 705, 701 cm^{-1}
NMR-Spektrum (CCl_4): 2.45-3.00 (=CH- und Phenyl-), 5.55 (CH_2-Protonen) Anzahl: 16 : 4

α -Benzoyl- α-benzyl-benzylcyanid (11a):
Farblose Prismen, Schmp. 110°.
$C_{22}H_{17}NO$ (311.36) Ber. C 84.86% H 5.50% N 4.50%
Gef. C 84.82% H 5.36% N 4.49%
IR-Spektrum: Abbildung 2, Seite 17
2239, 1696, 1455, 1449, 1231, 770, 753, 708, 700, 688, 657 cm^{-1}

Trans- α-cyano- α'-benzoxy-stilben (8c):
Farblose Kristalle aus Alkohol oder Ligroin, Schmp. 135°.
$C_{22}H_{17}NO$ (311.36) Ber. C 84.86% H 5.50% N 4.50%
Gef. C 84.78% H 5.53% N 4.58%
IR-Spektrum: Abbildung 3, Seite 17
2205, 1609, 1592, 1330, 1307, 1282, 1154, 856, 772, 753, 707, 700, 695 cm^{-1}
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} = 286.2 nm ($\log \varepsilon$ = 4.23)

Verbindung (12): Gelbe Kristalle aus Alkohol, Schmp. 174°.
$C_{29}H_{25}N_3$ (415.51) Ber. C 83.82% H 6.06% N 10.11%
Gef. C 83.83% H 5.85% N 10.10%
IR-Spektrum: 1620, 1605, 1450, 783, 779, 767, 760, 740, 732, 700, 693 cm^{-1}
Massenspektrum: M/e = 415 (M, 23 %), 414(34 %), 413 (100%), 336 (15 %), 325 (12 %), 324 (12 %), 300 (18 %), 178 (19 %), 116 (17 %), 91 (Benzyl, 46 %)

6.7.3. Benzylierung von (1) mit Benzylbromid

2.21 g (1) wurden mit 0.23 g feingeschnittenem Natrium in absolutem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß zum Natrium-

salz umgesetzt. Nachdem sich das Natrium vollständig gelöst hatte, wurde Benzylbromid (2 ml) zugegeben und die Mischung 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene NaBr in Wasser gelöst, die organische Phase abgetrennt und über $MgSO_4$ getrocknet. Dann wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus 9 ml Äthanol kristallisiert. Nach Stehen über Nacht waren 0.56 g farblose, durchsichtige Prismen von (11a) und 1.12 g farblose, fächerartige Kristalle von cis- α-Cyano- α'-benzoxy-stilben (8d) auskristallisiert, die undurchsichtig und deshalb durch Auslesen leicht von (11a) zu trennen waren. Schmp. 135°.

$C_{22}H_{17}NO$ (311.36) Ber. C 84.86% H 5.50% N 4.50%
Gef. C 84.87% H 5.41% N 4.45%

IR-Spektrum: Abbildung 4, Seite 17
2220, 1608, 1594, 1447, 1330, 1319, 1263, 1254, 1150, 1022, 785, 775, 750, 719, 710, 700 cm^{-1}

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} = 294 nm ($\log \varepsilon$ = 4.05)
λ_{max} = 228 nm ($\log \varepsilon$ = 4.23)

6.7.4. Benzylierung von (1) mit Phenyl-diazomethan

9.00 g Benzaldehyd-hydrazon (10b)[43] wurden nach Vorschrift von STAUDINGER und GAULE[12] mit 15.00 g HgO zu Phenyl-diazomethan oxydiert. Nach dem Abziehen des Petroläthers im Vakuum wurde mit 50 ml Benzol aufgenommen, eine Lösung von 3.70 g (1) in 50 ml Benzol hinzugefügt und die Mischung unter Rückfluß erhitzt, bis die Farbe des Phenyl-diazomethans verschwunden war. Dann wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Ligroin ausgeschüttelt. Das Ligroin wurde abgezogen und das zurückbleibende Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Es fielen 2.92 g gelbe Kristalle von Benzaldazin[44]

Aus dem nach Ausschütteln mit Ligroin verbliebenen Rückstand ließen sich durch Kristallisieren mit Äther/Ligroin

0.12 g (8c) sowie 0.60 g Benzal-benzoyl-hydrazin (10c)[13] isolieren.

Benzal-benzoyl-hydrazin (10c): Schmp. 204° (Lit. 204-205°)
IR-Spektrum: 3205, 3185, 3064, 3035, 1663, 1657, 1650, 1610, 1584, 1560, 1493, 1371, 1311, 1293, 697, 682 cm^{-1}
NMR-Spektrum (D_6-DMSO):1.63 (=CH-),1.90-2.70 (Phenyl-Protonen) Anzahl: 0.92 : 10
Massenspektrum: M/e = 224 (M, 5 %), 147 (M-C_6H_5, 1 %), 121 (38 %), 105 (100 %), 77 (57 %).

6.8. Reaktion mit 1-Benzyl-1-methyl-hydrazin

Die Umsetzung von (1) mit Benzyl-methyl-hydrazin[45] wurde analog 6.2.4. vorgenommen.

Säulenchromatogramm, Laufmittel: Benzol : Isopropanol = 2 : 1

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.78	Öl	0.92 g
2	0.69	Öl	2.48 g
3	0.62	(4h)	0.54 g
4	0.56	(3a)	1.88 g

Die beiden ersten Fraktionen ließen sich durch ein einziges Chromatogramm nicht vollständig trennen. Mit Äther/Ligroin konnten aus der Fraktion 1 0.14 g (8c) und 0.02 g (11a) abgetrennt werden, aus der Fraktion 2 0.71 g (1).

1-Benzyl-1-methyl-2-benzoyl-hydrazin (4h):
Farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 102-104°
$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.29) Ber. C 74.97% H 6.71% N 11.66%
Gef. C 74.96% H 6.78% N 11.69%
IR-Spektrum: 3265, 3240, 3200, 1650, 1640, 1576, 1535, 1290, 740, 710, 692, 670 cm^{-1}
Synthese aus Benzyl-methyl-hydrazin und Benzoylchlorid: siehe unter 6.3.3.

6.9. Reaktion mit 1-Allyl-1-benzyl-hydrazin

6.9.1. Die Additionsverbindung (13)

Aus dem Reaktionsprodukt von (1) mit Allyl-benzyl-hydrazin[46] (gemäß 6.2.4.) waren nach Stehen über Nacht 0.05 g der Additionsverbindung (13) aus (1) und Allyl-benzyl-amin[46] auskristallisiert. Die gleiche Verbindung entstand in nahezu theoretischer Ausbeute bei Zugabe des Amins zu einer Lösung von (1) in Benzol. Nach Umkristallisation aus Benzol, gelbliche Kristalle, Schmp. 112-115°.

$C_{25}H_{24}N_2O$ (368.46) Ber. C 81.49% H 6.57% N 7.60%
Gef. C 81.89% H 6.14% N 7.07%

IR-Spektrum: 2150, 1498, 1484, 1441, 1432, 783, 761, 751, 698, 691 cm^{-1}

Massenspektrum: M/e = 221 (M von (1), 15 %), 147 (M von Allyl-benzyl-amin, 49 %), 146 (76 %), 105 (100 %), 91 (100 %)

0.10 g (13) wurden in Benzol in der Hitze gelöst und mit alkoholischer HCl versetzt. Die entstandene Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 2 ml Äther versetzt. Allyl-benzyl-amin-hydrochlorid[16] fiel in farblosen Nadeln aus. Ausbeute 80 %. Schmp. 142-144°.
Aus der Mutterlauge des Hydrochlorides konnten durch Zugabe von Ligroin 50 mg (1) isoliert werden. Das entsprach 83 % der Theorie.

6.9.2. Aufarbeitung der Mutterlauge von (13)

Säulenchromatogramm, Laufmittel: Benzol : Isopropanol = 10:1

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.84-0.72	Öl	2.96 g
2	0.64	Öl	0.61 g
3	0.54	(4i)	0.79 g
4	0.47	(3e)	2.15 g

Aus der Fraktion 2 ließen sich mit Ligroin und wenig Äther 0.08 g (3d) abtrennen.

1-Allyl-1-benzyl-2-benzoyl-hydrazin (4i)
Farblose Nadeln aus Ligroin, Schmp. 88-90°.
$C_{17}H_{18}N_2O$ (266.33) Ber. C 76.66% H 6.81% N 10.52%
Gef. C 76.37% H 6.75% N 10.41%
IR-Spektrum: 3240, 1640, 1577, 1539, 1307, 928, 744, 699, 690 cm^{-1}
Synthese aus Allyl-benzyl-hydrazin und Benzoylchlorid: siehe unter 6.3.3.

1-Allyl-5-amino-3.4-diphenyl-pyrazol (3e)
Farblose Kristalle aus Ligroin, Schmp. 118-120°.
$C_{18}H_{17}N_3$ (275.36) Ber. C 78.52% H 6.22% N 15.26%
Gef. C 78.28% H 6.12% N 15.15%
IR-Spektrum: 3390, 3200, 1622, 1615, 1604, 1564, 1527, 1443, 1386, 975, 768, 700 cm^{-1}
Die Darstellung aus (1) und Allylhydrazin[47] in Analogie zu 6.4.2. ergab eine Ausbeute von 62 %.

241 mg von Fraktion 1 wurden mit Benzol als Laufmittel säulenchromatographiert. Es konnten lediglich ölige Fraktionen erhalten werden, aus denen sich durch Kristallisation mit Ligroin 42 mg (11a) (R_F=0.51) und 27 mg (8c) (R_F=0.34) abtrennen ließen.

6.10. Reaktion mit 1.1-Diallyl-hydrazin

6.10.1. 1.2-Dibenzoyl-hydrazin (4m)[20]

Nachdem die Reaktionsmischung von (1) mit Diallyl-hydrazin[48] in Benzol (siehe 6.2.4.) über Nacht gestanden hatte, waren 0.06 g 1.2-Dibenzoyl-hydrazin (4m) auskristallisiert, die vor der säulenchromatographischen Weiterverarbeitung der

Lösung abgesaugt wurden.
IR-Spektrum: 3190, 3045, 2990, 1673, 1644, 1634, 1608, 1582, 1530, 1487, 1308, 1285, 705, 688 cm^{-1}
NMR-Spektrum (D_6-DMSO): -0.52 (N-H-), 180-2.80 (Phenyl-Protonen) Anzahl: 1.9 : 10

6.10.2. Aufarbeitung der Mutterlauge von (4m)

Säulenchromatogramm I: Laufmittel: Benzol:Isopropanol=10:1

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
I/1	0.76-0.56	Öl	3.08 g
I/2	0.47	(3e)	1.90 g
I/3	0.40	(4k)	0.67 g

1.1-Diallyl-2-benzoyl-hydrazin (4k)
Farblose Spieße aus Ligroin, Schmp. 110-112°.
$C_{13}H_{16}N_2O$ (216.27) Ber. C 72.19% H 7.46% N 12.96%
Gef. C 71.96% H 7.52% N 12.70%
IR-Spektrum: 3250, 1651, 1582, 1554, 1313, 927, 700 cm^{-1}
Synthese aus Diallyl-hydrazin und Benzoylchlorid:
siehe unter 6.3.3.

Von der Fraktion I/1 wurde ein Massenspektrum angefertigt. Es waren folgende 'peaks' enthalten, die aus der Verbindung (2c) stammen könnten:
M/e = 315 (M), 288 (M - ($CH=CH_2$)), 274 (M-Allyl), 260 (274-(CH_2)), 246 (260-(CH_2)), 233 (M - 2 Allyl).
Anschließend wurde diese Fraktion einem weiteren Chromatogramm unterworfen.

Säulenchromatogramm II: Laufmittel: Benzol

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
II/1	0.49	(11b)	0.40 g
II/2	0.32	Öl	0.10 g
II/3	0.19	Öl	1.25 g

Fraktion II/1:
Rohprodukt von α-Allyl- α-benzoyl-benzylcyanid (11b)
IR-Spektrum (Film): 2210 (CN), 1675 (C=O)
Massenspektrum: M/e = 261 (M), 220 (M-Allyl), 204(M-(O-Allyl)), 105 (Benzoyl), 77 (Phenyl)

Aus Fraktion II/3 kristallisierten 0.29 g (1) aus.

6.10.3. Reaktion von (1) mit Vinyl-diazomethan

Eine Lösung von 1.85 g (2.72 mMol) Vinyl-diazomethan[49] in 500 ml Äther wurde mit 6.02 g (2.72 mMol) (1) in 30 ml Benzol versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Dabei entwich Stickstoff und die Farbe der Lösung veränderte sich von rot nach gelb. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ließen sich mit Äther/Ligroin 0.85 g (1) zurückgewinnen. Der Rest wurde mit Benzol an einer Säule chromatographiert.

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.56	(11b)	2.30 g
2	0.45	Öl	1.19 g
3	0.39	(14)	0.30 g
4	0.25	Öl	1.15 g
5	0.19	Öl	0.99 g

α.α'-Dibenzoyl-α.α'-diphenyl-bernsteinsäure-dinitril(14)[19]
Schmp. 207-208° (Lit. 207°)
IR-Spektrum: 2250, 1695, 1600, 1498, 1453, 1235, 1190, 1020, 780, 725, 705, 698, 685, 661 cm^{-1}
Massenspektrum: M/e = 440 (M,2.4%), 335 (M-105, 5.7%), 318 (32%), 221 (14%), 220 (17%), 165 (6.5%), 105 (C_6H_5-CO, 100 %).

6.10.4. 1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin (41)

78 mg des Rohprodukts von (11b) wurden in 5 ml Benzol mit 40 mg Phenylhydrazin 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Anschließend wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Äther/Ligroin umkristallisiert.
Farblose Nadeln von 1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin (41)[17].
Schmp. 167-168° (Lit. 168°). Ausbeute 45 mg (68 %).
IR-Spektrum: 3320, 3270, 1645, 1605, 1580, 1525, 1496, 1484, 1330, 1309, 1257, 905, 753, 720, 695 cm^{-1}
Massenspektrum: M/e = 212 (M,100%), 107 (M-105,27%) 106 (29%), 105 (C_6H_5-CO, 72%)

6.10.5. Verseifung von (11b)

45 mg des Rohprodukts (11b) wurden mit 2 ml konzentrierter alkoholischer KOH 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Alkohol abgezogen, der Rückstand in der Kälte mit 2 ml Wasser aufgenommen, unter Kühlung mit 10-prozentiger HCl angesäuert und das ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Lösungen über $CaCl_2$ und ihrem Eindampfen blieb ein Rückstand von 29.5 mg übrig. Dieses Produkt wurde mit einem Tropfen $SOCl_2$ auf einem Wasserbad erhitzt und nach 5 Minuten vorsichtig mit 1 ml konzentriertem Ammoniakwasser versetzt. Das sich dabei abscheidende, mit Kristallen durchsetzte Öl wurde wieder in Äther gelöst. Nach Trocknen der Lösung über $CaCl_2$ und Abziehen des Äthers blieben 24 mg zurück, die aus Ligroin/Äther umkristallisiert wurden. Neben 7.2 mg Benzamid, das durch das IR-Spektrum[41] identifiziert werden konnte, schieden sich 5.2 mg α-Allyl-α-phenyl-acetamid[50] ab.
Schmp. 60-61°(Lit. 60°).
Massenspektrum von Allyl-phenyl-acetamid ($C_{11}H_{13}NO$):
M/e = 175 (M, 37%), 174 (7.4%), 135 (16%), 134 (M-Allyl,14%) 133 (9%), 132 (67 %), 131 (M-(CO-NH_2), 100%)

Die saure Verseifung wurde durch vierstündiges Erhitzen des Rohproduktes von (11b) in 85 prozentiger H_2SO_4 auf 100°ausgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte analog. Auch hier wurde

nach der Behandlung mit Thionylchlorid und Ammoniakwasser eine Mischung von Benzamid und Allyl-phenyl-acetamid erhalten.

6.11. Reaktion mit 1-Allyl-1-methyl-hydrazin

Nach der Umsetzung von (1) mit Allyl-methyl-hydrazin[40] (nach 6.2.4.) kristallisierten aus der benzolischen Lösung 85 mg (4m)[20] aus. Die Mutterlauge von (4m) wurde an einer Säule chromatographiert. Laufmittel: Benzol:Isopropanol=2:1.

Fraktion	R_F	Verbindung	Ausbeute
1	0.78	Öl	1.37 g
2	0.69	Öl	2.29 g
3	0.56	(3a)	1.06 g
4	0.48	(4n)	0.25 g

1-Allyl-1-methyl-2-benzoyl-hydrazin (4n)
Farblose Kristalle aus Ligroin, Schmp. 94-95°.
$C_{11}H_{14}N_2O$ (190.24) Ber. C 69.44% H 7.42% N 14.73%
Gef. C 69.63% H 7.36% N 14.98%
IR-Spektrum: 3237, 3060, 1644, 1600, 1575, 1545, 1488, 1304, 1296, 1005, 934, 917, 904, 716, 689, 667 cm^{-1}
Synthese aus Allyl-methyl-hydrazin und Benzoylchlorid: siehe unter 6.3.3.

Die Chromatographie-Fraktion 1 wurde erneut, aber mit Benzol als Laufmittel, chromatographiert. Aus 0.22 g wurden 0.09 g Rohprodukt (11b) gewonnen.

6.12. Reaktion mit 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin

Das Reaktionsprodukt von (1) mit Methyl-phenyl-hydrazin[51] (gemäß 6.2.4.) wurde nach dem Abziehen des Benzols aus 10 ml Äthanol umkristallisiert. Es fielen 4.30 g farblose

Kristalle von α-Benzoyl-benzylcyanid-methylphenylhydrazon (2d) aus. Aus dem Fitrat ließen sich durch Einengen weitere 0.75 g (2c) gewinnen. Gesamtausbeute: 79 % der Theorie. Schmp. 135°.

$C_{22}H_{19}N_3$ (325.42) Ber. C 81.20% H 5.89% N 12.91%
Gef. C 81.41% H 5.75% N 13.09%

IR-Spektrum: 3220, 2185, 1600, 1586, 1563, 1500, 1447, 777, 761, 753, 696 cm^{-1}.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion von α-Benzoyl-benzylcyanid (1) mit zehn 1.1-disubstituierten Hydrazinen beschrieben. Im Verlaufe der Untersuchungen wurden 32 bisher in der Literatur nicht bekannte Substanzen hergestellt.

Die Umsetzung ist in starkem Maße von der Basizität der Hydrazine abhängig. Diese lassen sich, eingeordnet nach ihren Reaktionsprodukten mit (1), in drei Gruppen einteilen:

1) Die stark basischen Hydrazine (Cyclohexyl-methyl-, Diäthyl-, Äthyl-methyl- und Dimethyl-hydrazin) geben (ausgenommen Diäthyl-hydrazin) mit (1) kristalline Hydrazoniumenolate (5). Bei der weiteren Umsetzung wird einer der Alkylreste abgespalten und von nicht umgesetztem Hydrazin unter Bildung von quartären Hydrazoniumionen (in den Salzen (6), (7), (9)) aufgenommen.

2) Bei den Hydrazinen mittlerer Basizität (Allyl-methyl-, Benzyl-methyl-, Diallyl-, Allyl-benzyl- und Dibenzyl-hydrazin) reicht der nukleophile Charakter nicht mehr aus, um den auch bei diesen Verbindungen abgespaltenen Substituenten aufzunehmen. Dieser reagiert statt dessen mit dem Anion von (1). Beim Benzylrest kommt es dadurch zur Bildung eines C-Benzyl- sowie eines O-Benzylderivates von (1). Die Entstehung dieser Produkte läßt sich durch die synionischen Grenzstrukturen des Anions von (1), der des Enolats bzw. der des Carbeniats, erklären. Die sich aus dem Enolat ableitende Stilbenverbindung besitzt die trans-Struktur. Auf einem anderen Reaktionswege konnte auch das entsprechende cis-Derivat hergestellt werden.

Den Hydrazinen der ersten beiden Gruppen ist gemeinsam, daß sich nach der Abspaltung des Substituenten aus dem übrigbleibenden Monoalkyl-hydrazin und (1) Aminopyrazole (3) bilden.

Vier neue Pyrazolabkömmlinge wurden auf diesem Wege hergestellt. Bei den gemischt-substituierten Hydrazinen ließ sich eine unterschiedliche Eliminierungstendenz der Reste feststellen. Für die fünf verwendeten, wanderungsfähigen Gruppen wurde folgende Reihe gefunden, in der die Abspaltbarkeit zunimmt: Äthyl, Methyl, Cyclohexyl, Allyl und Benzyl. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse wird eine kationische Wanderung der Substituenten vermutet.

Als Nebenreaktion läuft bei den Hydrazinen der ersten beiden Gruppen u.a. eine Hydrazinolyse von (1) unter Bildung der entsprechenden Benzoyl-dialkyl-hydrazine sowie von Benzylcyanid ab. Sechs der neun gewonnenen Benzoylderivate sind bisher unbekannt.

3) Das schwach basische Methyl-phenyl-hydrazin verhält sich völlig anders als die Vertreter der beiden anderen Gruppen. Hier kommt es zu keiner Substituentenabspaltung, es entsteht das Methyl-phenyl-hydrazon von (1).

Von den p_K-Werten der Hydrazine waren nur drei bisher bekannt. Diese Angaben wurden überprüft und die p_K-Werte der restlichen sieben Hydrazine zum ersten Mal ermittelt. Durch die Bestimmung der Basizitäten bot sich die Möglichkeit, die Gültigkeit der TAFTschen Gleichung für diese Verbindungsklasse zu prüfen. Wie sich zeigte, läßt sich diese Beziehung mit guter Übereinstimmung auf die aliphatischen 1.1-disubstituierten Hydrazine anwenden. Die in der Gleichung enthaltenen Konstanten wurden für diese Gruppe ermittelt. Dadurch können bei Substituenten mit bekannten TAFT-Konstanten die p_K-Werte der jeweiligen Hydrazine näherungsweise berechnet werden. Auf diese Weise wird es gleichzeitig möglich, Voraussagen über die Reaktion von α-Benzoyl-benzylcyanid mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen zu treffen, da zwischen den Reaktionsprodukten der Umsetzung und der Basizität der Hydrazine ein Zusammenhang besteht.

8. Literaturverzeichnis

1) U.Bollert, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1965
W. Broser, U. Bollert, Chem. Ber. 99, 1767 (1966)

2) R.F. Parcell, Chem. Ind. 1963, 1396
S. Sato, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 1440 (1968)

3) C. Harries, T. Haga, Ber. dtsch. chem. Ges. 31,57 (1898)

4) P.B. Russell, N.Whittaker, J.Amer.Chem.Soc. 74,1310(1952)

5) E. Fischer, Liebigs Ann. d. Chem. 199, 316 (1879)

6) K. Basileiados, Bull. soc. chim.(5) 3, 160 (1936)

7) R.L. Hinman, J. Amer. Chem. Soc. 79, 414 (1957)

8) D. Mackay, U.F. Marx, W.A. Waters, J. Chem. Soc 1964,4793

9) G. Eberhardt, R. Behrend, Liebigs Ann.d.Chem. 329,364(1903)

10) M. Busch, B. Weiß, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 2702 (1900)

11) J. Kenner, J. Wilson, J. Chem. Soc. 1927, 1112

12) H. Staudinger,et. al. Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1905 (1916)

13) Th. Curtius, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 2559 (1900)

14) J. Matti, P. Reynaud, Bull.soc. chim.France 1954, 410

15) P.B. Russell, E. Csendes, J. Amer.Chem.Soc. 76, 5714 (1954)

16) H. Skrabei, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1968

17) E. Fischer, Liebigs Ann d. Chem. 190, 125 (1878)

18) W. Wislicenus, K. Goldstein,Ber.dtsch.chem.Ges.29,2601(1896)

19) G. Heller, J. pr. Chem.(2) 120, 197 (1929)

20) Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3029 (1890)

21) P.B. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2654 (1952)

22) R.L. Hinman, J. Org. Chem. 23, 1587 (1958)

23) H.H. Stroh, H.G. Scharnow, Chem. Ber. 98, 1588 (1965)

24) R. Hoffmann, J. Chem. Phys.40, 2480 (1964)
T. Yonezawa et al. J. Amer. Chem. Soc. 90, 1239 (1968)

25) E. Mohr, J. prakt. Chem. (2) 90, 223 (1914)

26) E.D. Hughes, C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 1933, 526

27) E.D. Hughes, C.K. Ingold, ibid. 1933, 1571

28) L. Hey, C.K. Ingold, ibid. 1933, 66

29) P.M. Laughton, R.E. Robertson, Can. J. Chem.37,1491(1959)

30) R.W. Taft, Jr., in 'Steric Effects in Organic Chemistry',
M.S. Newman, ed., J. Wiley and Sons,Inc., New York 1956

31) H.K. Hall, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 79, 5441 (1957)

32) H.H. Stroh, G. Westphal, Chem. Ber. 96, 184 (1963)
G. Westphal, H.H. Stroh, Z. Chem. 7, 192 (1967)

33) F. Bodroux, C. R. hebd.Séances Acad.Sci.151, 234 (1910)

34) H.H. Hatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 211 (1943)

35) R.L. Hinman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1647 (1956)

36) H.G. Kazmirowski et al., D.P. (Ost) 23001 (Cl.12 q)
C. A. 58, 6746a (1963) (28.5.1959)

37) S. Wawzonek et al., J. Org. Chem. 28, 2376 (1963)

38) R.L. Hinman, M.C. Flores, J. Org. Chem. 24, 660 (1959)

39) E. Fischer, Liebigs Ann. d. Chem. 199, 287 (1879)

40) K.A. Jensen et al. Scan. chim. Acta 15, 1118 (1961)

41) Dokumentation d. Molekülspektroskopie, Nr. 7538
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, aus M.St.C. Flett,
Collection of I.C.I. Dyestuffs Division, Manchester

42) Th. Curtius, H. Franzen, Ber. dtsch. Chem. Ges. 34,
552 (1901)

43) Th. Curtius, H. Franzen, ibid. 35, 3236 (1902)

44) Th. Curtius, R. Jay, J. pr. Chem. (2) 39, 44 (1889)

45) J.H. Biel et al., J. Amer. Chem. Soc. 81, 2805 (1959)

46) L.A. Carpino et al., J. Amer. Chem. Soc. 82, 2728 (1960)

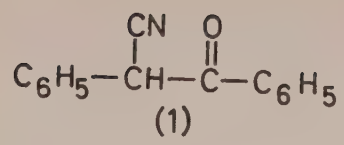
47) S. Gabriel, Ber. dtsch. Chem. Ges. 47, 3031 (1914)

48) O. Westphal, ibid. 74, 769 (1941)

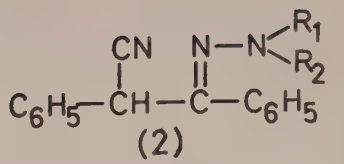
49) B. Eistert, Angew. Chem. 55, 120 (1942)

50) P. Ramart, P. Amagat, A. chim. (10) 8, 272 (1927)

51) H. Zimmer et. al., J. Amer. Chem. Soc. 77, 790 (1955)

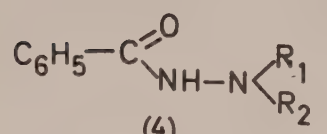


(1)



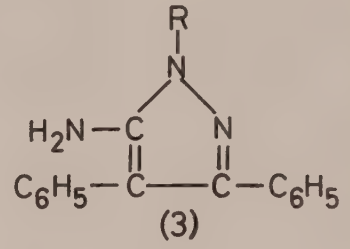
(2)

	R_1	R_2
2a	CH_3	CH_3
2b	$CH_2-C_6H_5$	$CH_2-C_6H_5$
2c	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-CH=CH_2$
2d	CH_3	C_6H_5



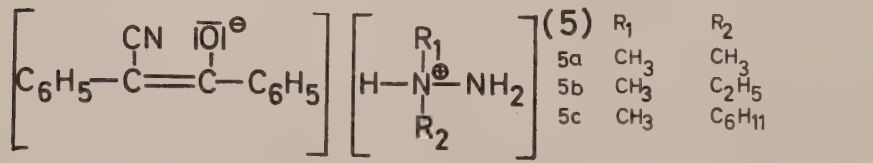
(4)

	R_1	R_2
4a	CH_3	CH_3
4b	C_2H_5	C_2H_5
4c	C_2H_5	H
4d	C_2H_5	CH_3
4e	C_6H_{11}	CH_3
4f	C_6H_{11}	H
4g	$CH_2-C_6H_5$	$CH_2-C_6H_5$
4h	$CH_2-C_6H_5$	CH_3
4i	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-C_6H_5$
4k	$CH_2-CH=CH_2$	$CH_2-CH=CH_2$
4L	C_6H_5	H
4m	$CO-C_6H_5$	H
4n	$CH_2-CH=CH_2$	CH_3



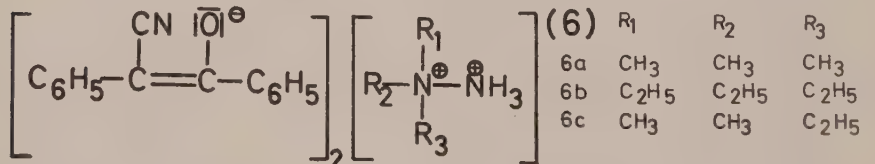
(3)

	R
3a	CH_3
3b	C_2H_5
3c	C_6H_{11}
3d	$CH_2-C_6H_5$
3e	$CH_2-CH=CH_2$



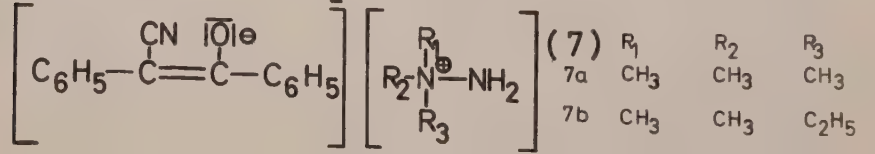
(5)

	R_1	R_2
5a	CH_3	CH_3
5b	CH_3	C_2H_5
5c	CH_3	C_6H_{11}



(6)

	R_1	R_2	R_3
6a	CH_3	CH_3	CH_3
6b	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
6c	CH_3	CH_3	C_2H_5



(7)

	R_1	R_2	R_3
7a	CH_3	CH_3	CH_3
7b	CH_3	CH_3	C_2H_5

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Broser möchte ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, die wertvollen Hinweise im Verlauf der Arbeit und die mir zur Verfügung gestellten Mittel meinen besonderen Dank aussprechen.

L e b e n s l a u f

Am 3. November 1941 wurde ich als Sohn des Diplom-Volkswirts Dr. Gerd Bollert und seiner Ehefrau Elisabeth-Charlotte, geb. Gernsheim in Berlin geboren. Im Herbst 1947 wurde ich in Berlin-Lichterfelde eingeschult und legte im März 1960 an der Schadow-Schule in Berlin-Zehlendorf die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1960 begann ich mein Studium an der Freien Universität Berlin mit Chemie als Hauptfach. Im November 1962 legte ich die Diplomvorprüfung ab, und im September 1965 bestand ich die Diplomhauptprüfung mit der Note 'ausgezeichnet'. Seit Oktober 1965 bin ich bei Herrn Prof. Dr. W. Broser wissenschaftlicher Mitarbeiter.

Von Oktober 1965 bis März 1968 war ich Wissenschaftlicher Hilfsassistent am Institut für Organische Chemie der Freien Universität, seit April 1968 bin ich dort als Wissenschaftlicher Assistent tätig.